

А. Н. Огурцов

**МОДИФИКАЦИЯ
КРИОКРИСТАЛЛОВ
ЭЛЕКТРОННЫМИ
ВОЗБУЖДЕНИЯМИ**

Монография

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«Харьковский политехнический институт»

А.Н. Огурцов

**МОДИФИКАЦИЯ КРИОКРИСТАЛЛОВ
ЭЛЕКТРОННЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ**

Монография

Харьков НТУ «ХПИ» 2009

ББК 22.37
О 39
УДК 538.9, 543.06, 544.54

Рецензенты:

Ю.В. Малюкин, д-р физ.-мат. наук, проф., Институт сцинтилляционных материалов Национальной академии наук Украины,
А.И. Ильинский, д-р физ.-мат. наук, проф., Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт».

Публикуется по решению Ученого совета Национального технического университета «ХПИ», протокол №7 от 29.05.2009 г.

В монографії узагальнені експериментальні роботи автора, присвячені дослідженню підпорогових радіаційних непружних процесів і механізмів модифікації кристалічної структури, що стимульовані релаксацією електронних збуджень у криокристалах.

Призначено для наукових співробітників, аспірантів і студентів, що спеціалізуються в області фізики твердого тіла, радіаційної фізики і хімії, та спектроскопії криокристалів.

Огурцов А. Н.

О 39 Модификация криокристаллов электронными возбуждениями [Текст] : монография / А. Н. Огурцов. – Харьков : НТУ «ХПИ», 2009. – 368 с. – На рус. яз.

ISBN 978-966-593-741-8

В монографии обобщены экспериментальные работы автора, посвященные исследованию подпороговых радиационных неупругих процессов и механизмов модификации кристаллической структуры, стимулированных релаксацией электронных возбуждений в криокристаллах.

Предназначено для научных сотрудников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области физики твердого тела, радиационной физики и химии, и спектроскопии криокристаллов.

Ил. 168. Табл. 16. Библиогр.: 350 назв.

ББК 22.37

ISBN 978-966-593-741-8

© А.Н. Огурцов, 2009

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 6

Глава 1. Электронные возбуждения и элементарные

неупругие процессы в криокристаллах	12
1.1. Некоторые физические характеристики криокристаллов инертных элементов	12
1.2. Электронные возбуждения в атомарных криокристаллах	17
1.3. Автолокализация экситонов в атомарных криокристаллах.....	23
1.4. Экситонная люминесценция атомарных криокристаллов.....	28
1.5. Спектроскопия заряженных центров в криокристаллах инертных элементов	42
1.6. Радиационно-индуцированное образование дефектов в криокристаллах инертных элементов.....	47
1.7. Десорбция криокристаллов стимулированная электронными возбуждениями	51

Глава 2. Аналитические методы исследования подпороговых

процессов радиационной модификации криокристаллов	62
2.1. Фотолюминесцентная спектроскопия с временным разрешением.....	62
2.2. Като�олуминесцентная спектроскопия	80
2.3. Термолюминесцентная спектроскопия.....	90
2.4. Масс-спектрометрия фотостимулированной десорбции	94
2.5. Лазерно-индуцированная флюоресценция и термоактиваци- онная спектроскопия ионных центров	101

Глава 3. Каналы релаксации электронных возбуждений	110
3.1. Релаксация дырок	111
3.2. Неупругое рассеяние фотоэлектронов в зоне проводимости.....	117
3.3. Локализация электронов на ловушках	123
3.4. Иерархия электронных возбуждений и каналы релаксации	138
3.5. Влияние ловушек различного типа на релаксационные каналы.....	149

Глава 4. Экситонные и электронные механизмы образования дефектов	161
4.1. Молекулярные центры в атомарных криокристаллах	162
4.2. Дефектообразование, стимулированное квазимолекулярной автолокализацией экситонов.....	177
4.3. Механизм образования пар Френкеля в результате квазимолекулярной автолокализацией экситонов	184
4.4. Особенности дефектообразования в криокристаллах аргона	199

Глава 5. Локальные центры в решётке криокристаллов.....	206
5.1. Трехатомные молекулярные центры	206
5.2. Кинетика люминесценции молекулярных центров	211
5.3. Возбуждение локальных центров в криокристаллах	216
5.4. Экситонно-стимулированная аннигиляция дефектов.....	230
5.5. Агрегация радиационных дефектов.....	233

Глава 6. Модификация криокристаллов ридберговскими возбуждениями	238
6.1. Квазиатомная автолокализация экситонов	242
6.2. Возбуждение примесных атомов экситонами	245
6.3. Резонансное возбуждение примесных атомов.....	247

Глава 7. Рекомбинационные механизмы модификации криокристаллов.....	255
7.1. Формирование и люминесценция ионных центров.....	256
7.2. Рекомбинационная примесная люминесценция	260
7.3. Фотонная накачка криокристаллов	268
7.4. Термостимулированная электрон-дырочная рекомбинация	274
7.5. Кинетический анализ дозовых кривых	277

Глава 8. Подпороговые механизмы модификации поверхности атомарных криокристаллов	281
8.1. Десорбция возбужденных атомов, стимулированная квазиатомной локализацией экситонов.....	282
8.2. Десорбция эксимеров, стимулированная электрон-дырочной рекомбинацией.....	292
8.3. Моделирование переноса энергии к поверхности образца электронными возбуждениями	297

Глава 9. Модификация молекулярных пленок возбуждением внутриатомных электронных оболочек.....	304
9.1. Десорбция, стимулированная электронными возбуждениями внутренних оболочек атома.....	304
9.2. Десорбция, стимулированная возбуждением <i>K</i> -оболочек кислорода в молекулах CO	313
9.3. Десорбция, стимулированная возбуждением <i>K</i> -оболочек азота в молекулах N ₂	317
9.4. Десорбция нейтральных атомов водорода из молекулярных пленок H ₂ O и NH ₃ при возбуждении <i>K</i> -оболочек	324

Литература	330
------------------	-----

Afterword	365
-----------------	-----

ПРЕДИСЛОВИЕ

Процессы формирования, релаксации и распада электронных возбуждений в криокристаллах, а также механизмы преобразования энергии электронной подсистемы в структурные нарушения кристаллической решётки, вследствие локализации электронных возбуждений, являются предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований [1–10]. Контролируемое изменение физических и химических свойств материалов в результате радиационно-индуцированного возбуждения электронной подсистемы конденсированного вещества выделилось в последние годы в самостоятельную область исследований как в физике и химии твердого тела, так и в радиационном материаловедении. Радиационно-индуцированные неупругие процессы традиционно рассматриваются как основная причина деградации свойств материалов [11–23]. С другой стороны, неупругие процессы все шире используются как уникальные инструменты для нано-манипуляций атомами и молекулами в объёме вещества и на его поверхности с целью направленной модификации свойств материалов [24–30]. Для теории конденсированного состояния исследование каскадов радиационно-индуцированных неупругих процессов представляет также несомненный интерес, поскольку в ходе энергетической релаксации создаются разнообразные состояния вещества, далекие от термодинамического равновесия [31–34].

Определяющим фактором реализации того или иного механизма воздействия на кристаллическую решётку является автолокализация электронных возбуждений или же их локализация, стимулированная различными внешними факторами. Эти процессы приводят в конечном итоге к разрыву межатомных связей и реорганизации кристаллического окружения вокруг возбужденного центра в объёме кристалла либо к десорбции

атомов и молекул с поверхности [35–46]. Для изучения элементарных неупругих электронных процессов в твердом теле используются различные экспериментальные методики, однако детальное исследование этих процессов в полупроводниках, ионных кристаллах, сложных композиционных материалах зачастую затруднено из-за сложности и разнообразия сильных межатомных взаимодействий в этих веществах [46–53].

Радиационные технологии широко используются для обработки материалов. В отличие от традиционных химических и механических технологий, которые вынуждены использовать термическую обработку и/или технику высоких давлений, а, зачастую, и катализаторы для ускорения реакций, облучение материалов является уникальным источником энергии, который способен инициировать химические реакции при любых температурах и давлениях без использования катализаторов [54]. В последнее время, наряду с достаточно подробно изученными эффектами воздействия на материалы пучков высокоэнергетических частиц, способных создавать значительные зоны (треки) структурных повреждений в образцах, всё большее внимание исследователей привлекают технологии контролируемой модификации свойств материалов фотонами и пучками частиц с энергией ниже порога создания дефекта кристаллической структуры по механизму упругого соударения с атомом образца – так называемое подпороговое возбуждение [35]. Технологический диапазон подпороговых радиационных эффектов охватывает широкую область процессов – от традиционных фотографии и фотолитографии до фотосинтеза в биообъектах и стимуляции фазовых переходов в неметаллах [11, 15, 29, 39, 48, 55]. Значительное разнообразие подпороговых процессов требует как развития аналитических методов, обеспечивающих контроль за наномодификациями образца, так и тщательного подбора специфических для исследуемого эффекта модельных объектов.

Криокристаллы и, прежде всего, кристаллы инертных элементов (твердые Xe, Kr, Ar, Ne) и атмосферных газов (O_2 , H_2O , CO, CO_2 , N_2 , NO, CH_4 и пр.) традиционно используются в качестве модельных объектов в физике твердого тела [9–12, 56–59], а также широко применяются в качестве инертных матриц при исследовании матрично-изолированных фрагментов [60–63]. В них сочетаются простота кристаллической решётки,

слабость межатомных (межмолекулярных) взаимодействий по сравнению с внутриатомными (внутримолекулярными) взаимодействиями и наличие широкого спектра электронных возбуждений, детальное исследование которых было проведено за последние четверть века [1–8, 64–74]. Однако экспериментальные исследования неупругих элементарных радиационно-стимулированных процессов в криокристаллах осложняются необходимостью одновременного использования в эксперименте низкотемпературной техники выращивания и манипулирования образцами, спектроскопической аппаратуры для вакуумного ультрафиолета и рентгеновской областей спектра, высокочувствительных детекторов нейтральных и заряженных частиц, а также интенсивных источников селективного возбуждения образцов. Именно поэтому изучение радиационно-индуцированных процессов дефектообразования и десорбции в криокристаллах было начато относительно недавно [75–82]. Уже первые результаты, полученные с использованием главным образом неселективных источников возбуждения, показали перспективность данного направления исследований с фундаментальной и прикладной точек зрения [83–90]. В настоящее время экспериментальные и теоретические исследования элементарных неупругих процессов в криокристаллах развернуты практически во всех крупных мировых криогенных научных центрах.

Настоящая монография содержит новые данные и восполняет пробелы в освещении проблемы модификации криокристаллов электронными возбуждениями оригинальными результатами, полученными автором главным образом методами аналитической люминесценции на протяжении двадцати лет на экспериментальных установках в Физико-техническом институте низких температур им. Б.И. Веркина Национальной академии наук Украины, в Институте экспериментальной физики Университета Гамбурга, в Институте физики твердого тела и в Институте физической и теоретической химии Технического университета Мюнхена и в Национальном техническом университете "ХПИ" Министерства образования и науки Украины [86–172].

В книге девять глав. Первая из них представляет собой краткий обзор свойств электронных возбуждений тех систем, которые рассматриваются в следующих главах. В ней приведены только те литературные

данные, которые необходимы для дальнейшего изложения. Более детальная информация об электронных свойствах криокристаллов и неупругих процессах, стимулированных электронными возбуждениями, содержится в обзорах и монографиях [1–13], а так же в работах, ссылки на которые размещены на интернет-сайте автора [173].

Во второй главе рассматриваются современные методы исследования подпороговых радиационно-индуцированных процессов в криокристаллах. Уникальность объекта исследования потребовала создания уникального экспериментального оборудования для адаптации к цели исследования таких взаимодополняющих методов исследования твердого тела, как фотолюминесцентная спектроскопия с временным разрешением, катодолуминесцентная спектроскопия, термолюминесцентная спектроскопия, масс-спектроскопия и фотоэлектронная спектроскопия, лазерно-индуцированная флуоресценция и термоактивационная электронная спектроскопия.

В третьей главе рассматриваются особенности энергетической релаксации электронных возбуждений в атомарных криокристаллах. Рассмотрены экспериментальные свидетельства особенностей процессов релаксации и автолокализации дырок, неупругого рассеяния фотоэлектронов в зоне проводимости, локализации, делокализации и рекомбинации электронов с дырками. Представлена общая схема заселения молекулярных состояний в ходе энергетической релаксации, проведен анализ влияния ловушек различной природы на ветвление каналов релаксации электронных возбуждений.

В четвертой главе, на основе проведенного в первых трех главах анализа, рассмотрены результаты экспериментального исследования экситонных и электронных механизмов образования дефектов, индуцированных квазимолекулярной автолокализацией экситонов в атомарных криокристаллах. Определена природа, пространственное распределение в объеме кристаллов и спектральные характеристики люминесценции различных возбужденных молекулярных центров. Изложены экспериментальные свидетельства образования стабильных точечных дефектов, стимулированных автолокализацией экситонов, предложен механизм образования пар Френкеля в результате квазимолекулярной автолокализации

экситонов. Отдельно рассмотрена специфика процесса дефектообразования в криокристаллах аргона.

Пятая глава посвящена изложению результатов экспериментального исследования процессов образования, излучательной и безызлучательной эволюции, и интеграции локальных центров в решётке атомарных криокристаллов. Рассмотрены экспериментальные свидетельства образования линейных трехатомных молекулярных центров в ходе автолокализации экситонов в криокристаллах ксенона. Впервые обобщены данные о кинетике триплетной люминесценции всех квазимолекулярных возбужденных центров. Рассмотрены процессы экситонно-стимулированной аннигиляции компонент пар Френкеля, процессы агрегации радиационных дефектов и формирования дефектной фазы в криокристаллах.

В шестой главе рассматриваются механизмы модификации структуры криокристаллов квазиатомными ридберговскими возбуждениями. Обсуждаются три возможных механизма дефектообразования: в результате квазиатомной автолокализации экситонов, в результате переноса энергии кристаллической матрицей к атому примеси и в результате селективного фотовозбуждения примесного атома.

В седьмой главе развиты и дополнены представления о подпороговом дефектообразовании в атомарных криокристаллах с учетом рекомбинационных процессов. Рассмотрены процессы формирования и радиационного распада ионных центров. Особенности рекомбинационной примесной люминесценции детализированы на примере системы CO в матрице аргона. Описаны эксперименты по фотонной накачке кристаллов и исследованию термостимулированной электрон-дырочной рекомбинации. Проведен кинетический анализ полученных экспериментальных данных.

В восьмой главе рассмотрены механизмы модификации поверхности атомарных криокристаллов вследствие десорбции индуцированной электронными переходами. Изложены экспериментальные результаты исследования десорбции возбужденных атомов, стимулированной квазиатомной автолокализацией экситонов на поверхности кристалла, и десорбции эксимеров, стимулированной диссоциативной электрон-дырочной рекомбинацией вблизи поверхности образца. Представлены ре-

зультаты численного моделирования процесса переноса энергии к поверхности образца подвижными электронными возбуждениями.

В последней девятой главе изложены результаты исследования модификации молекулярных криокристаллических пленок возбуждением внутриатомных электронных оболочек. Обсуждены процессы возбуждения внутренних оболочек атомов, входящих в состав данной молекулы, приводящие к десорбции молекулярных фрагментов. Рассмотрены процессы десорбции в результате возбуждения *K*-оболочек атомов в осажденных на монокристаллических металлических подложках молекулярных пленках CO, N₂, H₂O и NH₃.

Безусловно, содержание монографии не охватывает всех исследований, которые ведутся в Украине и за рубежом по радиационным технологиям модификации физических и физико-химических свойств криокристаллов и их практическим применениям. Автор не ставил перед собой такую задачу.

Автор выражает глубокую признательность своим соавторам по научным публикациям, с которыми он на разных этапах работы проводил эксперименты и анализировал полученные результаты, зарубежным коллегам профессорам Georg Zimmerer, Peter Feulner, Dietrich Menzel, Vladimir Bondybey за возможность работы на уникальном экспериментальном оборудовании, а также сотрудникам институтов Физики твердого тела Технического университета Мюнхена, Экспериментальной физики Университета Гамбурга, Физической и теоретической химии Технического университета Мюнхена, Физико-технического института низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, Национального технического университета "ХПИ" и другим за их творческое участие в совместных многолетних исследованиях, без результатов которых написание этой книги было бы вряд ли осуществимо.

ГЛАВА 1

ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ НЕУПРУГИЕ ПРОЦЕССЫ В КРИОКРИСТАЛЛАХ

Криокристаллы конденсированных на криогенных подложках инертных газов (атомарные криокристаллы Xe, Kr, Ar, Ne) и кристаллические образцы атмосферных газов (молекулярные кристаллы O₂, H₂O, CO, CO₂, N₂, NO, CH₄ и пр.) относятся к классу ван-дер-ваальсовых кристаллов, характеризующихся слабыми нековалентными взаимодействиями между атомами (или молекулами), образующими данный кристалл. Эти системы традиционно используются в качестве модельных объектов в физике твердого тела, а также широко применяются в качестве инертных матриц при исследовании процессов в химии твердого тела. В них сочетается простота кристаллической решётки, слабость межатомных (межмолекулярных) взаимодействий по сравнению с внутриатомными (внутримолекулярными) взаимодействиями, и наличие широкого и детально исследованного спектра электронных возбуждений, энергия которых значительно превышает энергию связи, что, в свою очередь, обуславливает такие интенсивные стимулированные электронными возбуждениями неупругие процессы, как дефектообразование и десорбция.

1.1. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИОКРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Основные свойства криокристаллов инертных элементов Xe, Kr, Ar, Ne определяются тем, что они образованы из атомов, имеющих заполненные внешние электронные оболочки и обладающих сферической симмет-

рией. В основном состоянии атомы имеют электронную конфигурацию ns^2np^6 , где $n = 2, 3, 4, 5$ для атомов неона, аргона, криптона и ксенона, соответственно (табл. 1.1) [1–3, 7–9].

По типу связи криокристаллы инертных элементов относятся к классу молекулярных кристаллов. Узлы кристаллической решётки этих веществ заняты идентичными атомами, которые связаны между собой слабыми короткодействующими силами Ван-дер-Ваальса. Поэтому крио-

Таблица 1.1 – Основные характеристические свойства инертных атомов, параметры ГЦК решётки и кристаллической структуры криокристаллов инертных элементов

	Xe	Kr	Ar	Ne
Атомный номер	54	36	18	10
Атомная масса M_a , а.е.м.	131,3	83,8	39,95	20,18
Электронная конфигурация атома в основном состоянии	$5s^2 5p^6$	$4s^2 4p^6$	$3s^2 3p^6$	$2s^2 2p^6$
Температура тройной точки T_t , К	161,39	115,76	83,81	24,55
Температура сублимации T_{sb} , К	58,5	42,1	30,4	8,6
Плотность ρ при $T = 4,2$ К, г/см ³	3,781	3,0926	1,771	1,507
Постоянная решётки a , нм	0,61317	0,56459	0,53111	0,44637
Расстояние между ближайшими атомами d , нм	0,43358	0,39922	0,37555	0,31563
Коэффициент объёмного расширения β , 10 ⁴ /К	2,65	4,08	3,96	24,09
Параметры потенциала Ленарда-Джонса: σ , нм ϵ , К	0,3921 230,4	0,3624 164,0	0,3405 119,8	0,2788 36,7
Энергия связи атома ϵ_b , мэВ	172,3	123,3	88,8	26,5
Энергия дебаевских фононов $\hbar\omega_D$, мэВ	8,4	9,3	12,2	9,8
Температура Дебая θ , К	64	71,7	93,3	74,6

кристаллы инертных элементов часто называют атомарными криокристаллами.

Кристаллы ксенона, криптона, аргона и неона получают либо охлаждением сжиженных инертных газов, либо конденсацией из газовой фазы на охлажденной подложке. Диапазон криогенных температур, которые необходимы для выращивания образцов, можно оценить по данным табл. 1.1, где приведены температуры тройной точки T_t , а также температуры сублимации T_{sb} , как верхний предел температуры подложки, при которой возможна конденсация образца с сохранением высокого вакуума ($p \leq 10^{-6}$ мбар) [7–9].

Межатомные взаимодействия в атомарных криокристаллах во многих случаях с достаточной точностью можно описать эффективным парным потенциалом Леннарда-Джонса [8]

$$U(r) = 4\varepsilon \left(12,13 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 14,45 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right). \quad (1.1)$$

Основные особенности этого потенциала – крутая отталкивательная часть и неглубокий ван-дер-ваальсовый минимум – объясняют многие механические, тепловые и оптические свойства атомарных криокристаллов [2, 8, 9].

Ксенон, криптон, аргон и неон при кристаллизации образуют кристаллы с гранецентрированной кубической (ГЦК) решёткой. Параметры потенциала Леннарда-Джонса и кристаллической решётки атомарных криокристаллов приведены в табл. 1.1. Гранецентрированная кубическая решётка относится к кубической группе симметрии O_h . Элементарная ячейка (ячейка Браве) имеет форму куба с ребром a (рис. 1.1(а)). Атомы расположены в вершинах куба и в центрах его граней. Каждый атом имеет двенадцать ближайших соседей, расположенных на расстоянии $d = a/\sqrt{2}$. На одну ячейку приходится четыре одинаковых атома. Ячейка Вигнера-Зейтца гранецентрированной кубической решётки представляет собой ромбический додекаэдр (рис. 1.1(б)) и содержит один атом.

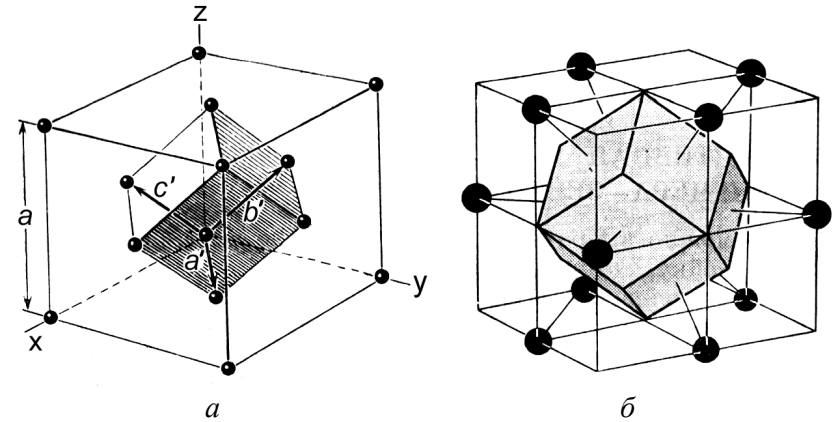


Рисунок 1.1 – Элементарные ячейки гранецентрированной кубической кристаллической решётки: а – элементарная ячейка ГЦК решётки и примитивная ромбоэдрическая ячейка, построенная её базе; б – ячейка Вигнера-Зейтца для ГЦК решётки Бравэ

Зона Бриллюэна гранецентрированной кубической решётки, которая представляет собой ячейку Вигнера-Зейтца для обратной решётки, представляет собой усеченный октаэдр (рис. 1.2). Точки X, L, K, W, лежащие на поверхности зоны Бриллюэна, являются точками высокой симметрии.

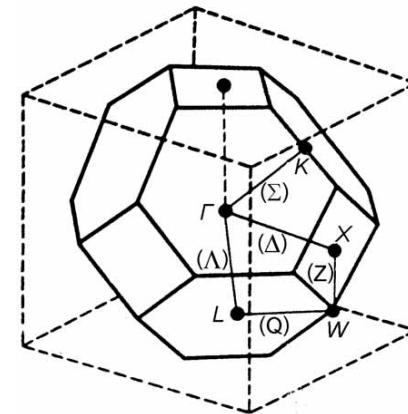


Рисунок 1.2 – Зона Бриллюэна гранецентрированной кубической решётки и ее особые точки: Γ – центр зоны; Γ -L – направление $\langle 111 \rangle$; Γ -X – $\langle 100 \rangle$; Γ -K – $\langle 110 \rangle$; в скобках указаны символы, по которым классифицируются направления

Поскольку в ячейке Вигнера-Зейтца гранецентрированной кубической решётки всех атомарных криокристаллов находится только один атом, то их фононный спектр содержит только акустические ветви – одну продольную l и две поперечные t_1 и t_2 . Дисперсионные кривые фононов определяются по неупругому рассеянию медленных нейтронов и у всех атомарных криокристаллов подобны [9]. На рис. 1.3 приведены дисперсионные кривые фононов в ГЦК решётке ксенона и неона. В модели Дебая важной характеристикой кристалла является предельная частота фононов ω_D , связанная с температурой Дебая θ соотношением $\theta = \hbar\omega_D/k$ (здесь k – постоянная Больцмана) и задающая масштаб процессов энергетической релаксации с участием фононов в атомарных криокристаллах [8].

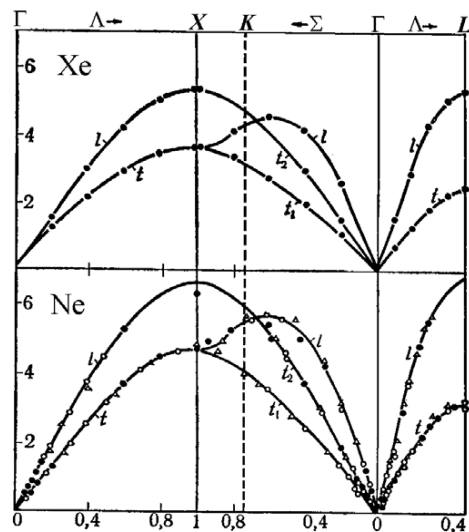


Рисунок 1.3 – Дисперсионные кривые фононов в твердом ксеноне и неоне

Структурные свойства образцов в значительной степени определяются температурой, при которой производилось их выращивание [9]. Анализ зависимости плотности образцов от температуры конденсации, $T_{конд}$, показал, что образцы, выращенные при $T_{конд} > 2/3 \cdot T_{sb}$ имеют крупноблочную структуру, с размерами кристаллитов порядка 100 нм, в то время как

образцы, выращенные при $T_{конд} < 1/3 \cdot T_{sb}$, имеют мелкозернистую структуру (размер зерен меньше 10 нм) с большой плотностью дефектов кристаллической структуры [6].

1.2. ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В АТОМАРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛАХ

Общая схема зонной структуры криокристаллов инертных элементов с учетом спин-орбитального взаимодействия для основных кристаллографических направлений представлена на рис. 1.4 на примере твердых ксенона и аргона [9].

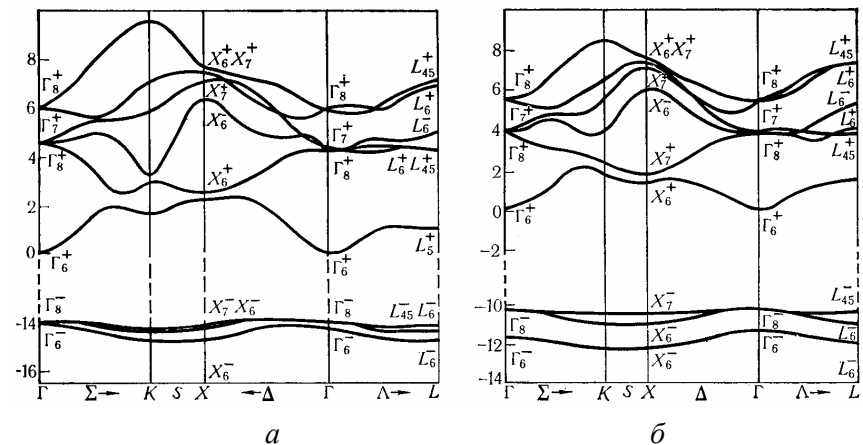


Рисунок 1.4 – Структура энергетических зон кристаллов: а – аргона, б – ксенона

Во всех криокристаллах инертных элементов валентные зоны генетически связаны с орбиталями np -электронов валентных оболочек атомов (n – главное квантовое число), а нижайшие зоны проводимости – с возбужденными $(n+1)s$ -электронами. Поскольку межатомное взаимодействие слабо, то валентные зоны относительно узкие и дырки имеют большие эффективные массы.

Валентные зоны имеют максимум в центре зоны Бриллюэна. Вследствие спин-орбитального взаимодействия они расщепляются на две зоны,

которые могут быть соотнесены с дырками с полным моментом $j = 3/2$ (верхняя валентная зона) и $j = 1/2$ [23]. В отличие от валентных зон, нижайшие зоны проводимости широкие, с чем связаны малые величины эффективных масс электронов проводимости (табл. 1.2).

Минимум нижайшей зоны проводимости также расположен в центре зоны Бриллюэна и имеет s -симметрию. Поэтому оптические переходы между валентной зоной и зоной проводимости в Γ -точке дипольно разрешены. Взаимодействие свободных носителей заряда с фононной подсистемой приводит к существенному снижению их подвижности (табл. 1.2),

Таблица 1.2 – Параметры зонной структуры кристаллов инертных элементов [1, 6–10]

	Xe	Kr	Ar	Ne
Энергия ионизации атома I_a , эВ	12,127	13,996	15,755	21,599
Ширина запрещённой зоны в Γ -точке E_g , эВ	9,298	11,61	14,16	21,48
Ширина валентной зоны E_{vb} , эВ	3,0	2,3	1,7	1,3
Спин-орбитальное расщепление валентной зоны Δ_{so} , эВ	1,5	0,69	0,18	0,09
Сродство к электрону χ , эВ	0,5	0,3	–0,4	–1,3
Эффективная масса электрона проводимости m_e^*	$0,35 \cdot m_0$	$0,42 \cdot m_0$	$0,48 \cdot m_0$	$0,83 \cdot m_0$
Эффективная масса дырки m_h^*	$2,1 \cdot m_0$	$2,1 \cdot m_0$	$5,3 \cdot m_0$	
Подвижность электрона μ_e (при $T = T_i$), см ² /В·с	4000	3600	1000	600
Подвижность дырки μ_h (при $T = T_i$), см ² /В·с	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$
Радиус экситона ($\Gamma(3/2) n=1$) r_1 , нм	0,318	0,249	0,183	0,117
Приведенная масса экситона μ	0,37	0,40	0,48	0,56
Ширина экситонной зоны $2B$, эВ	0,9	0,9	0,7	0,4
Энергия связи экситона B^* , эВ	0,94	1,53	2,36	5,04

*) m_0 – масса покоя свободного электрона

при этом подвижность дырок на пять порядков ниже подвижности электронов. Это дало основание теоретически предсказать автолокализацию дырок в атомарных кристаллах [10].

Снижение подвижности электронов в ряду Xe–Kr–Ar–Ne и существование автолокализации электрона в конденсированном гелии свидетельствуют об "одевании" свободных электронов облаком решеточных деформаций, что в случае гелия приводит к образованию микрополости вокруг свободного электрона [10].

Тенденция к образованию микрополости вокруг электрона или экситона в кристаллах неона и аргона непосредственно связана с величиной отрицательного сродства к электрону (табл. 1.2.) [8, 10].

Сродство к электрону χ в случае твердого тела определяется как превышение энергетического положения вакуумного уровня электрона V_0 над положением дна зоны проводимости: $\chi = V_0 - E_g$ (за начало отсчета выбрано положение максимума валентной зоны). Отрицательное сродство к электрону означает, что электрон приобретает дополнительную кинетическую энергию, покидая поверхность кристалла. Вообще говоря, роль поверхности может играть граница микрополости и в этом случае $|\chi|$ проявляет себя не как кинетическая энергия, а как часть энергии деформации решётки, сопровождающей образование микрополости [10].

Величина диэлектрической щели (запрещённой зоны) E_g атомарных кристаллов (табл. 1.2) сравнима или даже превосходит величину запрещённой зоны LiF ($E_g^{\text{LiF}} = 13,7$ эВ), что позволяет отнести атомарные кристаллы к наиболее широкозонным диэлектрикам, существующим в природе.

Кулоновское взаимодействие электронов и дырок приводит к образованию экситонов, которые могут быть представлены в виде резонансной передачи атомного возбуждения по решётке (модель Френкеля [174]) или как движение связанной пары электрон-дырка (модель Ванье-Мотта [175]). Оптическое поглощение в экситонной области спектра имеет дублетную структуру вследствие спин-орбитального расщепления валентной зоны при $\vec{k} = 0$ (Γ_8^- и Γ_6^-). С увеличением атомного номера величина

расщепления в экситонных дублетах возрастает. Это хорошо видно на рис. 1.5, где изображена мнимая часть диэлектрической проницаемости атомарных кристаллов, в известной мере воспроизводящая ход поглощения [6].

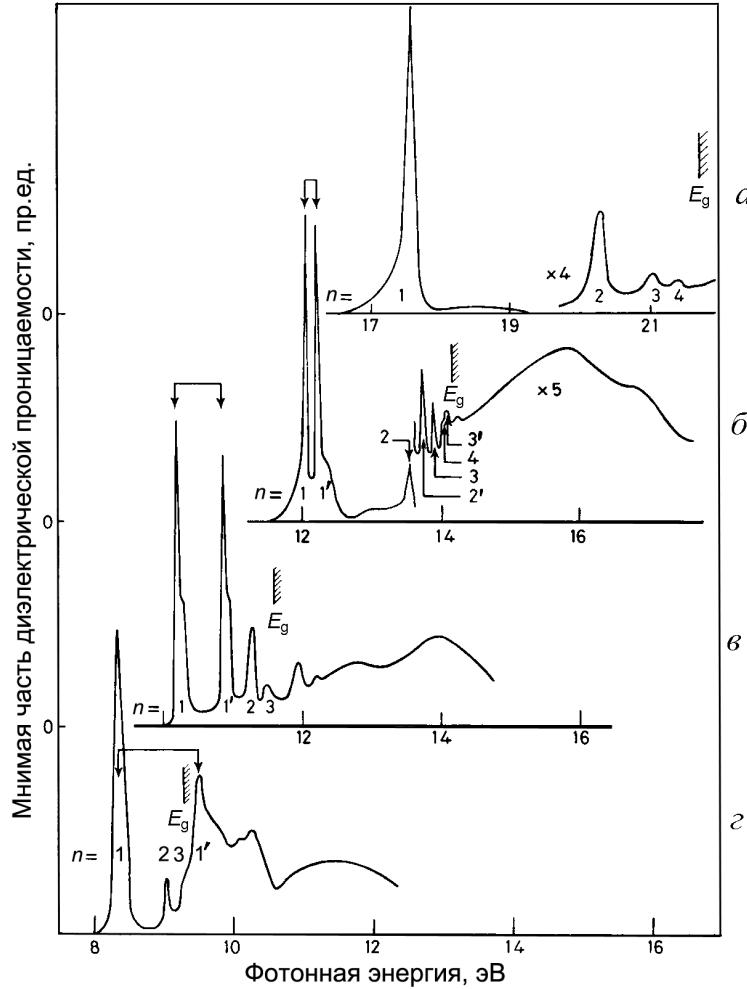


Рисунок 1.5 – Мнимая часть диэлектрической проницаемости в атомарных кристаллах: *a* – Ne, *б* – Ar, *в* – Kr, *г* – Xe

Компоненты дублетов образуют две водородоподобные серии. Экситоны, образованные кулоновским связыванием электрона с дырками с $j=1/2$ и $j=3/2$ в центре зоны Бриллюэна, обычно называют $\Gamma(1/2)$ и $\Gamma(3/2)$ экситонами.

Самые низкоэнергетичные состояния экситонов можно сопоставить с атомными состояниями, используя модель экситонов Френкеля [174]. В этом случае энергия экситонов представляется в виде

$$E^f(\vec{k}) = E_0^f + D^f + B^f(\vec{k}), \quad (1.2)$$

где E_0^f – энергия перехода в изолированном атоме; D^f – кристаллический (матричный) сдвиг, учитывающий взаимодействие с окружающими атомами; $B^f(\vec{k})$ – энергия передачи возбуждения по кристаллу; f – индекс, нумерующий зоны.

Описание более высоких возбужденных состояний экситонов проводится в терминах модели Ванье-Мотта [175]. Энергия экситонов для случая параболических зон с экстремумами в точках $\vec{k} = 0$ представляется в виде водородоподобной серии

$$E_n^j(\vec{k}) = E_g^j - \frac{B^*}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e + m_h)}, \quad n = 2, 3, 4, \dots \quad (1.3)$$

Здесь E_g^j – ионизационный предел водородоподобной серии; для низкоэнергетичной серии $\Gamma(3/2)$ этот предел равен $E_g^j = E_g$, для экситонов $\Gamma(1/2)$ этот предел больше на величину спин-орбитального расщепления валентной зоны $E_g^j = E_g + \Delta_{so}$; $B^* = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 \epsilon^2 \hbar^2}$ – энергия связи экситона;

μ – приведенная масса экситона: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$; ϵ_0 – электрическая постоянная; ϵ – диэлектрическая проницаемость; j – полный момент дырки; n – номер члена водородоподобной серии.

Определив из спектров поглощения или отражения энергию связи экситона B^* , можно рассчитать приведенную массу μ и радиус экситона

$$r_n = \frac{\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon}{\mu e^2} n^2. \quad (1.4)$$

В состоянии с $n > 1$ для всех инертных криокристаллов отношение $r_n/d \gg 1$.

Параметры экситонных серий $\Gamma(3/2)$ и $\Gamma(1/2)$ приведены в табл. 1.3 [6, 65–67]. Члены серии $\Gamma(3/2)$ имеют индекс n , а $\Gamma(1/2) - n'$.

Таблица 1.3 – Энергетическое положение объёмных поперечных ($n, n'=1-5$), продольных (L), и поверхностных ($s=1-3$) экситонов, и положение дна зоны проводимости E_g , по отношению к потолку валентной зоны в атомарных криокристаллах (все данные в электрон-вольтах)

$j=$	Xe		Kr		Ar		Ne	
	3/2	1/2	3/2	1/2	3/2	1/2	3/2	1/2
$n, n'=1$	8,37	9,51	10,14	10,86	12,06	12,24	17,36	17,50
2	9,07		11,23	11,90	13,57	13,75	20,25	20,36
3	9,21		11,43	12,15	13,87	14,05	20,94	21,02
4			11,50		13,97		21,19	21,29
5			11,54				21,32	
L	8,43		10,29	10,95		12,5		17,15
$s=1$	8,23	8,31	9,94	10,66	11,71	11,93		17,75
			10,02		11,81			
2	8,98		11,0		12,99			
					13,07			
3	9,13							
E_g	9,298		11,61		14,16		21,48	

1.3. АВТОЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭКСИТОНОВ В АТОМАРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛАХ

Экситоны в криокристаллах инертных элементов непосредственно после возбуждения являются делокализованными (свободные экситоны) и распространяются по решётке в виде слабо затухающей волны (это состояние свободных экситонов ("free excitons") в дальнейшем будем обозначать FE).

Основной характеристикой свободных экситонов является полуширина экситонной зоны B , которая определяет выигрыш энергии за счет возникновения волны передачи возбуждения через кристалл. Значения ширины $2B$ нижайших экситонных зон $\Gamma(3/2)$, $n=1$ приведены в табл. 1.2.

Экситонные зоны характеризуются большой шириной, для них $B \gg \hbar\omega_D$, поэтому затухание экситонов в процессе их рассеяния со спонтанным рождением фонона мало, и экситоны (при $T=0$ К) являются хорошими квазичастицами [8]. Количественно процесс рассеяния экситонов на фононах характеризуется безразмерным параметром $\lambda = 0,8\Lambda \frac{\hbar\omega_D}{B}$

(табл. 1.4) [8], где $\Lambda = \frac{C^2}{2M_a s^2 B}$, s – скорость звука, C – деформационный потенциал.

В криокристаллах инертных элементов экситон-фононное рассеяние является слабым (табл. 1.4), но существенно возрастает в ряду от ксенона к неону. Поэтому интенсивность люминесценции свободных экситонов уменьшается в ряду от ксенона к аргону, а в твердом неоне ее нет вообще.

Атомарные криокристаллы относятся к широкощелевым веществам, для которых $2B \ll E_g$, что создает благоприятные условия для автолокализации [8, 33], то есть в кристаллах возникает самоиндуцированная решеточная деформация и связанное с ней локальное состояние, отщепленное от дна экситонной зоны. Схема образования свободных и автолокализованных состояний в модели конфигурационных координат представлена на рис. 1.6 [176].

Таблица 1.4 – Параметры молекулярных (М-АЛЭ) и атомарных (А-АЛЭ) автолокализованных экситонов кристаллов инертных элементов

	Xe	Kr	Ar	Ne
Понижение энергии при автолокализации E_{LR} , эВ				
М-АЛЭ:	0,85	1,38	1,6	1,55
А-АЛЭ:	0,05	0,77	0,75	0,85
Параметр экситон-фононного рассеяния λ :				
М-АЛЭ:	0,028	0,053	0,13	0,31
А-АЛЭ:	0,0016		0,06	0,17
Параметр экситон-фононной связи $\Lambda = E_{LR}/B$:				
М-АЛЭ:	1,89	3,07	4,57	7,75
А-АЛЭ:	0,11		2,2	4,25
Энергия ΔE , выделяющаяся в решётку, эВ: при автолокализации:				
$\Delta E_{\text{М-АЛЭ}}$	0,45	0,75	1,25	
$\Delta E_{\text{А-АЛЭ}}$			0,2	0,58
Энергия ΔE , выделяющаяся в решётку, эВ: при диссоциации				
квазиэкситера М-АЛЭ: $\Delta E_{\text{д}}$	0,86	0,97	1,06	
после высвечивания А-АЛЭ: ΔE^0			0,16	0,05
Молекулярные времена жизни, нс				
газ: $^1\Sigma_u^+$	4,6	3,4	4,2	2,8
$^3\Sigma_u^+$	100	264	3200	5200
М-АЛЭ: τ_s	1,3	1,2	1,8	1,0
τ_l	9000	3200	1200	5000
Высота барьера к М-АЛЭ образованию, $H_{\text{max}}^{\text{М}}$ (мэВ)	20	10	2	0,3
Высота барьера к А-АЛЭ образованию, $H_{\text{max}}^{\text{А}}$ (мэВ)		30	10	1

Если глубина потенциальной ямы при деформации решётки становится больше, чем кинетическая энергия экситонов в зоне, то энергетически более выгодным является состояние автолокализованных экситонов (состояний L на рис. 1.6). Выигрыш энергии при локализации характери-

зуется величиной E_{LR} – энергией релаксации решётки при автолокализации возбуждения. Критерий стабильности автолокализованных состояний $E_{LR} > B$ выполняется в кристаллах инертных элементов (табл. 1.4) одновременно с условием сосуществования свободных и автолокализованных экситонов $B \gg \hbar\omega_D$.

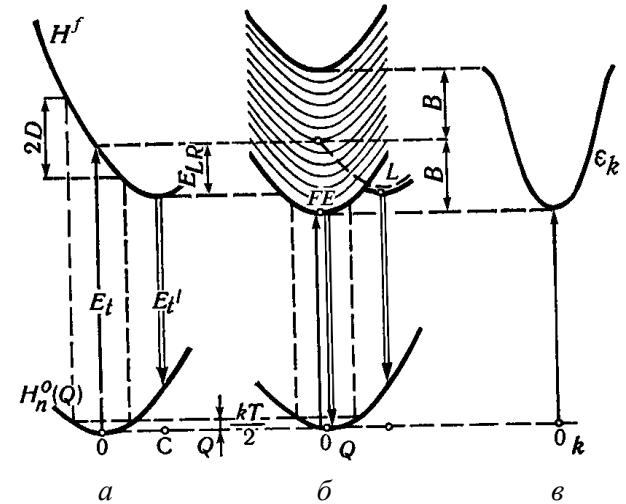


Рисунок 1.6 – Модель конфигурационных координат: a – локализованный экситон, b – свободный экситон, c – экситонная зона в жесткой решётке

Критерий стабильности автолокализованного состояния был получен из вариационного принципа для полной энергии системы [33]. Полная энергия системы при взаимодействии экситонов с продольными акустическими фононами имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2(m_e + m_h)} \int \Psi^* \Delta \Psi d\mathbf{v} - C \int |\Psi|^2 \text{div} \vec{u} d\mathbf{v} + \frac{\rho s^2}{2} \int (\text{div} \vec{u})^2 d\mathbf{v}, \quad (1.5)$$

где ρ – плотность, s – скорость звука, C – деформационный потенциал, Ψ – волновая функция экситона, $\vec{u}(\vec{r})$ – вектор смещения (статического)

решётки, интегрирование происходит по всему объёму кристалла [8]. Минимум энергии H по относительной деформации $\text{div} \vec{u}$ достигается при

$$\text{условии } \text{div} \vec{u} = \frac{C|\Psi|^2}{\rho s^2}.$$

Для нахождения минимума H по Ψ в (1.5) используют волновую

функцию $\Psi(\vec{r}) = \left(\frac{\alpha\sqrt{2}}{a}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\pi r^2 \alpha^2}{a^2}\right)$, предложенную Тоязавой [176],

где α – вариационный параметр. Величина $r_L = \frac{a}{\alpha}$ представляет собой радиус автолокализованного состояния. В результате, зависимость полной энергии экситон-фононной системы от радиуса локализованного состояния

будет иметь вид: $H(\alpha) = B\alpha^2 - E_{LR}\alpha^3$, где $B = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2(m_e + m_h)a^2}$,

и $E_{LR} = \frac{C}{2M_a s^2}$. Функция $H(\alpha)$ имеет максимум при $\alpha_{\max} = \frac{2B}{3E_{LR}}$

$$H_{\max}(\alpha_{\max}) = \frac{4B^3}{27E_{LR}^2}. \quad (1.6)$$

Таким образом, состояния свободных ($\alpha = 0$) и автолокализованных ($\alpha > B/E_{LR}$) экситонов могут быть реализованы одновременно, поскольку они разделены потенциальным барьером (1.6). А сосуществование свободных и автолокализованных экситонов имеет место тогда, когда выполняются два условия: $\lambda \ll 1$ и $\Lambda = \frac{E_{LR}}{B} > 1$. Величины автолокализационных барьеров указаны в табл. 1.4.

В ходе релаксации экситонов по зоне большая часть актов автолокализации экситонов происходит выше дна экситонной зоны [33], при этом наиболее эффективно захватываются экситоны с энергией, близкой к высоте автолокализационного барьера (1.6) [5]. Поскольку релаксация экситонов по зоне, ширина которой намного превышает энергию дебаевских

фононов, происходит сравнительно медленно, то в переносе энергии по кристаллу участвуют главным образом "горячие" экситоны. При этом коэффициент диффузии нетермализованных экситонов остается постоянным в области низких температур, вплоть до некоторой критической температуры T_c ($T_c = 29$ К для ксенона и криптона, $T_c = 17$ К для аргона), а затем спадает по закону $D(T) \sim 1/T$ [5].

В кристаллах инертных элементов существует два канала автолокализации – в квазиатомные и квазиэкимерные состояния, которые представляют собой возбужденный атом или экимерную молекулу в микрополости, образующейся при смещении окружающих атомов (рис. 1.7) [1].

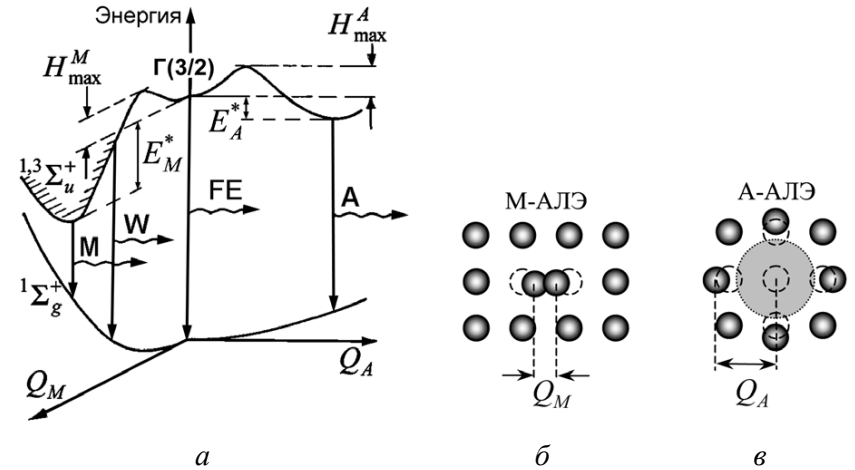


Рисунок 1.7– Потенциальные кривые и схематическая структура квазиэкимерных и квазиатомных автолокализованных экситонов: a – схема потенциальных кривых в модели конфигурационных координат, b – схема квазимолекулярного автолокализованного экситона (М-АЛЭ), c – схема квазиатомного автолокализованного экситона (А-АЛЭ)

Схема на рис. 1.7(а) в модели конфигурационных координат иллюстрирует переходы, формирующие полосы люминесценции атомарных кристаллов. В случае М-АЛЭ, конфигурационной координатой, Q_M ,

является межъядерное расстояние в квазимолекуле (рис. 1.7(б)). В случае А-АЛЭ, конфигурационной координатой, Q_A , является радиус микрополости – радиус первой конфигурационной сферы (рис. 1.7(в)). На схеме также указаны барьеры H_{\max} , разделяющие состояния свободных и автолокализованных экситонов, и энергия E^* , выделяющаяся в решётку при автолокализации экситонов. Q_M и Q_A не равны нулю в центре потенциальной диаграммы, который представляет собой недеформированную решётку.

При квазиатомной автолокализации полость образуется за счет расталкивания ближайших соседей электронным облаком возбужденного атома. В случае квазимолекулярной автолокализации происходит сближение соседних атомов решётки с образованием центра, сходного с эксимерной молекулой R_2^* , что сопровождается анизотропной деформацией решётки. Эти две ситуации соответствуют различным направлениям в конфигурационном пространстве (рис. 1.7).

Квазиэксимерная автолокализация экситонов энергетически выгодна для всех инертных кристаллов, поскольку критерий $\Lambda > 1$ выполняется с запасом (табл. 1.4). Квазиатомная автолокализация экситонов реализуется лишь в кристаллах легких элементов – в неоне и аргоне.

1.4. ЭКСИТОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АТОМАРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛОВ

Радиационный распад свободных экситонов и двух типов автолокализованных экситонов формирует полосы излучения FE , A , M , W в спектрах люминесценции кристаллов инертных элементов (рис. 1.7, 1.8).

Полоса люминесценции свободных экситонов FE формируется излучательными переходами с дна нижней экситонной зоны $\Gamma(3/2)$ $n=1$ (рис. 1.7). В наиболее совершенных образцах она представляет собой узкую линию со слабым "красным" крылом (рис. 1.9). Описание положения, полуширины и формы полосы FE , с учетом перестройки дисперсионных кривых оптически активных поперечных экситонов и образования новых квазичастиц – поляритонов, приведено в работах [177, 178]. Именно люминесценция свободных экситонов, отражающая финальный этап релаксации квазичастиц свободных электронных возбуждений, активно

используется в последнее время как чувствительный детектор при исследовании процессов электронной релаксации в зоне проводимости [179, 180].

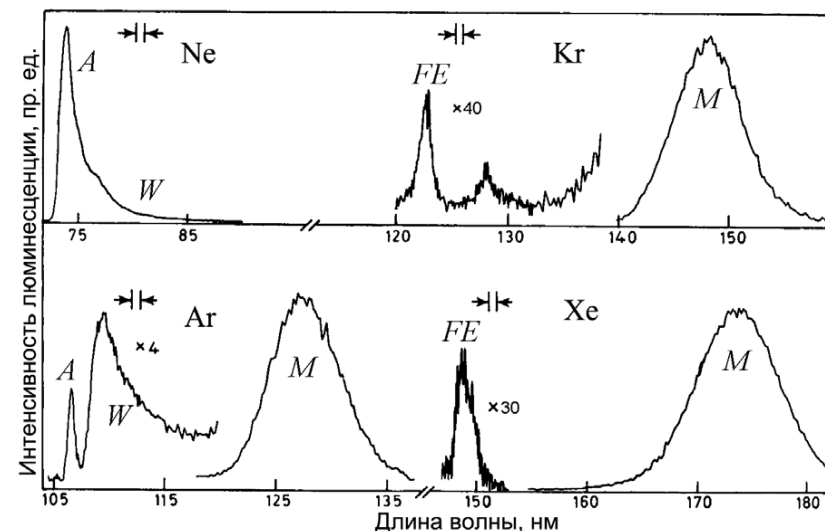


Рисунок 1.8 – Типичные спектры фотолюминесценции твердых Ne, Ar, Kr, Xe при селективном синхротронном возбуждении (длины волн возбуждения 69 нм, 102 нм, 116 нм и 196 нм соответственно), измеренные при $T = 6$ К со спектральным разрешением $\Delta\lambda = 1$ нм

Люминесценция свободных экситонов наиболее сильна в твердом ксеноне. Интенсивность полосы люминесценции свободных экситонов чрезвычайно чувствительна к кристаллическому качеству образца. Переход от конденсации пленок кристаллов в вакууме на холодных подложках к выращиванию образцов в специальных ячейках при повышенной температуре [80, 88, 156] позволил получать существенно более совершенные образцы, что немедленно сказалось на соотношении интенсивностей полос люминесценции свободных и автолокализованных экситонов (ср. рис. 1.8 и рис. 1.9). Такая сильная зависимость интенсивности полосы FE от структурного совершенства образца часто используется для контро-

ля кристаллического качества кристаллов и идентичности условий выращивания образцов.

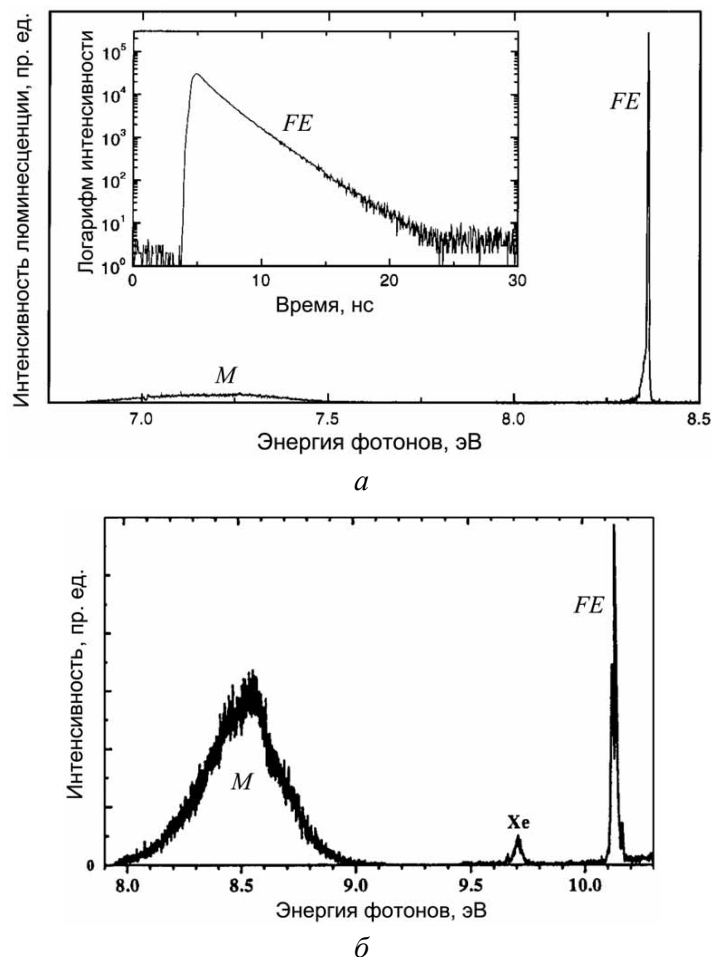


Рисунок 1.9 – Спектры фотолюминесценции криокристаллов: *a* – Xe, *б* – Kr

На рис. 1.9 представлены спектры, записанные при $T = 5$ K с разрешением $\Delta\lambda = 0,1$ нм: на рис. 1.9(а) – спектр твердого Xe при селективном синхротронном возбуждении с энергией 8,86 эВ [179], на рис. 1.9(б) –

спектр твердого Kr при селективном синхротронном возбуждении с энергией 10,42 эВ [180]. На вставке к рис. 1.9(а) приведена кривая затухания полосы FE (8,359 эВ).

Люминесценция квазиатомных автолокализованных экситонов (рис. 1.10 и рис. 1.11) отражает факт образования микрополости вокруг возбужденного атома (рис. 1.7). Внутренняя структура полос люминесценции квазиатомных автолокализованных экситонов в неоне и аргоне была исследована с использованием спектральных ВУФ-приборов высокого разрешения ($\Delta\lambda = 0,1$ нм) [64, 80]. При этом было установлено, что каждому атомному терму $^3P_2, ^3P_1, ^1P_1$ газообразных аргона и неона соответствует группа полос в люминесценции криокристаллов.

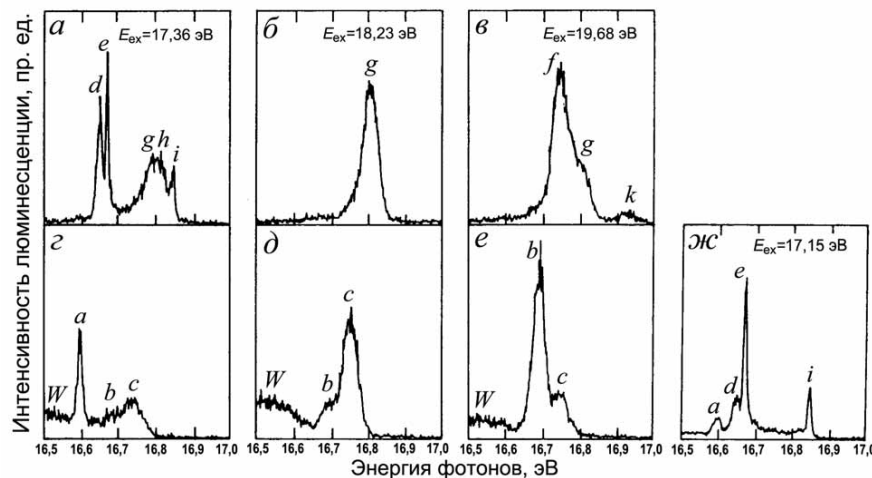


Рисунок 1.10 – Фотолюминесценция твердого неона ($T=4,5$ K). E_{ex} – энергия возбуждения. Идентификация полос *a–k* приведена в табл. 1.5. Спектры *a, б и в* измерены во временном окне 0–26 нс; спектры *г, д, и е* – во временном окне 106–816 нс; *ж* – интегрированный по времени спектр

Использование селективного фотовозбуждения и техники временных окон позволило разрешить тонкую структуру спектров люминесценции квазиатомных автолокализованных экситонов. На рис. 1.10 представлен результат такого эксперимента для случая твердого неона, а в

табл. 1.5 приведены спектроскопические параметры этих полос, их обозначение и идентификация [80].

Таблица 1.5 – Положения пиков при $T = 4,5$ К, полуширина, время жизни τ и идентификация полос люминесценции неона, приведенных на рис. 1.10

	Положение полос, эВ	Полуши- рина, мэВ	τ , нс	Иденти- фикация	Обозначение	
					[5]	[165]
a	$16,595 \pm 0,002$	17 ± 2	$>10^4$	3P_2 (s)		
b	$16,690 \pm 0,002$	40 ± 5	$>10^4$	3P_2 (v)		
c	$16,753 \pm 0,002$	50 ± 8	$>10^4$	3P_2 (b)		
d	$16,648 \pm 0,002$	17 ± 2	≈ 10	3P_1 (s)	b_d	d
e	$16,671$ *)	—	$20,3 \pm 0,6$	3P_1 (d)	b_0	A_0
f	$16,746 \pm 0,002$	48 ± 5	$9,4 \pm 0,2$	3P_1 (v)	b_1	A_1
g	$16,807 \pm 0,002$	48 ± 6	$9,0 \pm 0,3$	3P_1 (b)	b_2	A_2
h	$16,815 \pm 0,002$	16 ± 4	—	1P_1 (s)	a_d	
i	$16,848$ *)	—	$1,6 \pm 0,1$	1P_1 (d)	a_0	
k	$16,931 \pm 0,010$	≈ 60	≈ 1	1P_1 (v)	a_1	

Полосы отнесены к А-АЛЭ центрам: в объёме (b), в объёме на вакансиях (v), к возбужденным атомам на поверхности (s) и к десорбирувавшим атомам (d). В последних столбцах таблицы приведены обозначения, которые были использованы для этих же пиков в работах [5, 165]. Полосы, полуширина которых определялась только разрешением прибора, и которые были использованы для калибровки спектров, отмечены "*").

Спектр аргона в области энергий 11,5–12,1 эВ содержит шесть особенностей FE (12,06 эВ), a_1 (11,85 эВ), a_0 (11,828 эВ), b_1 (11,66 эВ), b_0 (11,624 эВ) и дублет c (11,54 и 11,57 эВ) (рис. 1.11) [64].

Полоса люминесценции свободных экситонов FE , асимметричная при низких температурах, становится симметричной при повышении температуры, при этом интегральная интенсивность ее практически не изменяется. В несовершенных образцах полоса FE трансформируется в гораздо более широкую полосу, имеющую два максимума E_1 (11,98 эВ) и E_2 (11,93 эВ). Энергетическое расстояние между этими компонентами, равное 0,07 эВ, близко к энергии расщепления 3P_2 – 3P_1 уровней в свободном

атоме аргона (0,076 эВ). Полоса E_2 проявляется в несовершенных образцах и с повышением температуры исчезает. Эти факты позволяют сделать вывод, что полоса E_1 отвечает дипольно активному переходу из экситонного состояния $\Gamma(3/2)$, а полоса E_2 – запрещённому переходу из зоны $\Gamma(3/2)$.

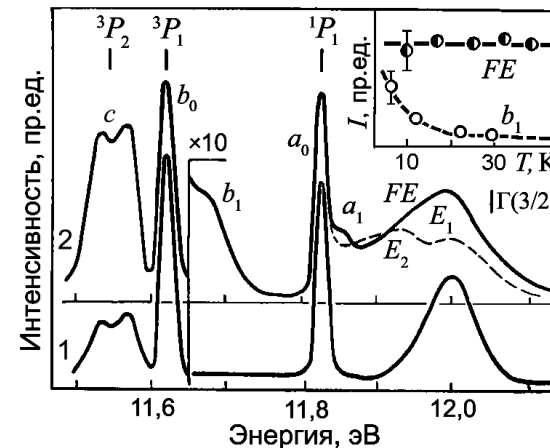


Рисунок 1.11 – Спектр катодолуминесценции аргона при $T = 40$ К (кривая 1) и $T = 5$ К (кривая 2). Пунктирная кривая – спектр неотожженного образца. На вставке – температурная зависимость интегральной интенсивности полос FE и b_1

Особенность, соответствующая E_2 , наблюдается и в спектре поглощения аргона [181]. Спектр катодолуминесценции полосы FE , выявляющий ее внутреннюю структуру, впервые был опубликован в работе [64]. В люминесценции одноцентровых состояний сравнительный анализ фото- (см. рис. 1.10) и катодолуминесцентных (рис. 1.12) данных позволил выделить несколько групп полос и определить их природу.

Полосы с индексом "0" преобладают в спектрах тонких образцов, их полуширина и форма определяются аппаратной функцией спектрального прибора, и они однозначно интерпретированы как линии атомов, десорбирувавших с поверхности кристалла вследствие квазиатомной автолокализации экситонов на поверхности образцов. Подробнее процессы десорбции будут рассмотрены в главе 8.

Сравнение спектров чистого аргона (рис. 1.12, кривая 1) со спектрами смесей 40%Ar/Ne (рис. 1.12, кривая 2), 4%Ar/Ne (рис. 1.12, кривая 3) и 0,4%Ar/Ne (рис. 1.12, кривая 4), а также результаты работы [76], позволили идентифицировать компоненты с индексом "2" как излучение квазиатомных центров, расположенных в недеформированной решётке, а компоненты с индексом "1" как излучение квазиатомных центров, расположенных вблизи точечных дефектов решётки [64]. Процессы дефектообразования, стимулированного локализацией электронных возбуждений, подробно будут рассмотрены в главах 4 и 6.

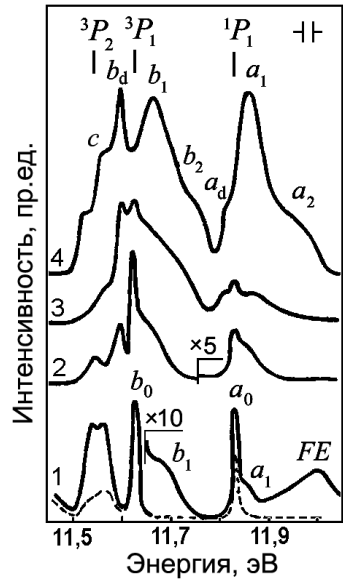


Рисунок 1.12 – Спектры катодолуминесценции квазиатомных состояний толстых образцов (толщина $d > 1$ мкм) чистого аргона (кривая 1) и атомов аргона в матрице неона (кривые 2, 3, 4). Пунктирная кривая – спектр тонкого образца (толщина $d < 10$ нм)

Полосы с индексом "d" соответствуют квазиатомным центрам, локализованным вблизи макроскопических дефектов кристалла, таких как поверхность или межблочные границы и микрополости.

Наличие в спектре полос люминесценции квазиатомных центров как локализованных в идеальной решётке, так и в дефектной области кристалла (например, полосы g и f или b_2 и b_1 в обозначениях работ [80] и [5], соответственно) позволило оперативно отслеживать процессы образования

точечных дефектов, стимулированные квазиатомной автолокализацией в твердом неоне (см. главу 6). Все экспериментальные исследования подтверждают большой стоксов сдвиг полос излучения квазиатомных центров и близость переходов по своему энергетическому положению к переходам в свободном атоме. Большие энергетические потери, возникающие при автолокализации ($E_{LR} \gg \hbar\omega_D$), указывают, что релаксация экситонов происходит в многофононном процессе и сопровождается деформацией кристаллической решётки вблизи возбуждения – образуется микрополость.

Детальные количественные расчеты деформации решётки при квазиатомной автолокализации были проведены в работах [182,183]. Общая схема расчета состоит в нахождении полной энергии квазиатомного состояния экситона с последующей её минимизацией для определения равновесного радиуса микрополости. Полная энергия системы E_{tot}

$$E_{tot} = E_{el} + E_d + E_{fm} + E_p, \quad (1.7)$$

где E_{el} – энергия электронной подсистемы, E_d – энергия упругой деформации, E_{fm} – энергия образования полости и E_p – поляризационная энергия.

Помимо электронной подсистемы наибольший вклад в (1.8) дает энергия деформации E_d . Как показано в [182, 183] энергия, необходимая для образования полости E_{fm} , на порядок меньше. Что касается поляризационных сил, то на результат вычисления равновесного радиуса полости учет E_p практически не влияет, поскольку этот член слабо зависит от радиуса. Рассчитанные значения равновесных радиусов в твердом неоне составляют 0,39 нм [183] и 0,42 нм [182].

Образование микрополости вокруг возбужденного атома может быть проиллюстрировано на примере примеси ксенона в матрице аргона с использованием парных потенциалов (рис. 1.13), рассчитанных в работе [184]. Минимумы потенциальных кривых молекулы XeAr для 1S_0 и 3P_1 состояний атома ксенона расположены при значениях межъядерного рас-

стояния 0,41 и 0,46 нм соответственно. Такое увеличение эффективного радиуса, вследствие возбуждения атома ксенона является движущей силой образования микрополости при возбуждении примесного атома Хе в матрице аргона [185].

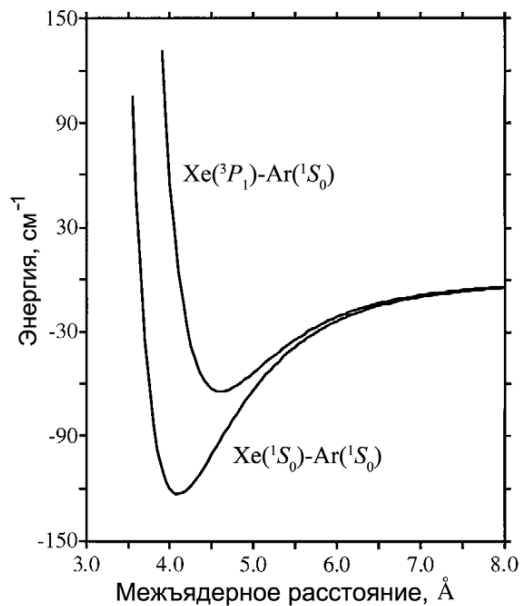


Рисунок 1.13 – Схема потенциальных кривых XeAr

Радиационный распад квазимолекулярных экситонов формирует полосы *W* и *M* люминесценции кристаллов инертных элементов (рис. 1.8), которые соответствуют первому и второму континуумам в излучении плотных инертных газов [8]. Эти полосы формируются переходами, соответствующими эксимерным переходам на отталкивательный терм основного состояния $^1\Sigma_g^+(0_g^+)$ с нижайших термов возбужденного состояния $^1\Sigma_u^+(0_u^+)$ и $^3\Sigma_u^+(1_u, 0_u^-)$, генетически связанных с 3P_1 и 3P_2 атомными термами (рис. 1.14). С колебательно релаксированных возбужденных состояний молекулы излучается второй континуум. Ему в спектре люми-

несценции кристаллов соответствует полоса *M* (рис. 1.7). Полоса *W* соответствует первому континууму в спектре инертных газов, формируемому "горячими" переходами с колебательно непрорелаксировавших возбужденных состояний эксимеров (рис. 1.7).

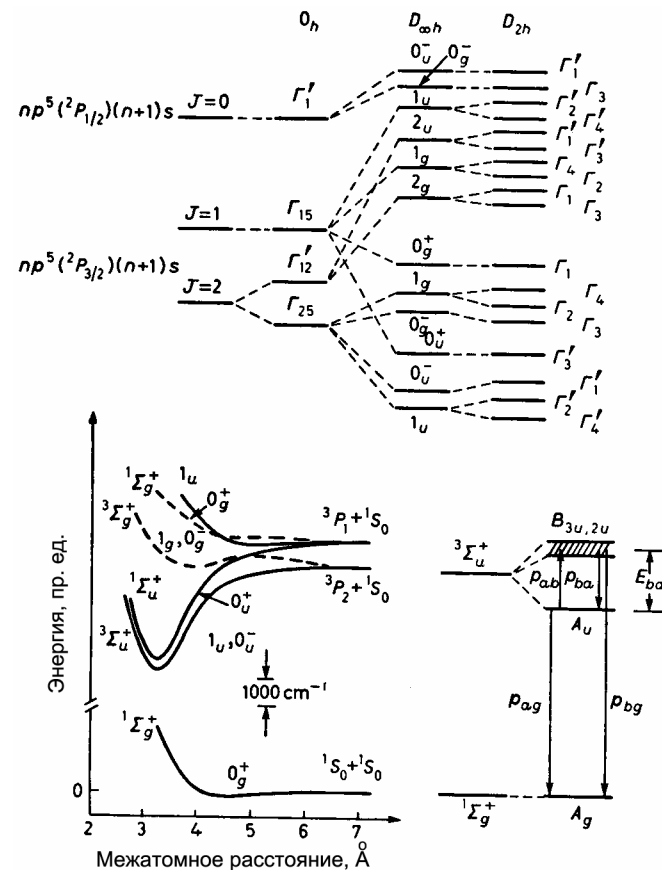


Рисунок 1.14 – Корреляционная диаграмма атомных и молекулярных энергетических уровней (вверху) и молекулярные потенциалы (внизу)

На рис. 1.14 представлена корреляционная диаграмма уровней квазиэксимерного автолокализованного экситона (D_{2h}), свободной двухатомной молекулы ($D_{\infty h}$), экситонов (O_h) и возбужденных состояний

свободного атома [6]. В нижней части – потенциальные кривые молекулы Хе₂ и модель Кинка [186] сокращения времени жизни $^3\Sigma_u^+$ состояния. Слева отмечены атомные состояния с полным моментом $J = 2, 1, 0$ электронных конфигураций $np^5(^2P_{3/2})(n+1)s$ и $np^5(^2P_{1/2})(n+1)s$, где $^2P_{3/2}$ характеризуют дырочные состояния данных конфигураций [7]. В кристаллическом поле кубической симметрии (O_h) они коррелируют с оптически разрешенным Γ_{15} и оптически запрещёнными $\Gamma'_1, \Gamma'_{12}, \Gamma'_{25}$ экситонами.

Объединяя возбужденный атом с атомом в основном состоянии, мы получаем возбужденные состояния свободной молекулы (симметрия $D_{\infty h}$). Потенциальные кривые для R_2^* молекул инертных элементов подобны, они могут быть аппроксимированы потенциалом Морзе [187]

$$U(r) = D_0 (1 - \exp[-\beta(r - r_e)])^2, \quad (1.8)$$

где D_0 – энергия связи двухатомной молекулы; β – параметр формы потенциальной кривой; r_e – равновесное межатомное расстояние (табл. 1.6). При этом колебательная энергия описывается выражением

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (1.9)$$

где $\omega_e = \frac{\beta}{2\pi} \sqrt{\frac{2D_0}{M_a}}$ – колебательная частота молекулы, $\chi_e = \frac{\omega_e}{4D_0}$ – параметр ангармонизма (табл. 1.6.).

Снижение симметрии в кристаллическом поле до D_{2h} приводит к расщеплению уровней квазиэксимерного экситона, молекулярная ось которого ориентирована вдоль $\langle 110 \rangle$ направления в решётке. При этом молекулярным термам соответствуют следующие состояния автолокали-

зованных экситонов [6]: $1u - \Gamma'_2, \Gamma'_4$, $0_u^- - \Gamma'_1$ (состояние $^3\Sigma_u^+$); $0_u^+ - \Gamma'_3$ (состояние $^1\Sigma_u^+$); $0_g^+ - \Gamma_1$ (состояние $^1\Sigma_g^+$).

Таблица 1.6 – Параметры потенциала Морзе и колебательной серии для двухатомной молекулы R_2^* в состоянии $^3\Sigma_u^+$

	Xe	Kr	Ar	Ne
Энергия связи D_0 , эВ	0,7	0,9	1,2	1,9
Параметр формы β , нм ⁻¹	18	17	16	19
Равновесное межатомное расстояние r_e , нм	0,31	0,28	0,26	0,21
Колебательная частота ω_e , см ⁻¹	140	180	290	700
Параметр ангармонизма χ_e	0,006	0,0065	0,007	0,01

В твердой фазе, так же как и в газообразной, зарегистрировано два характерных времени затухания полосы M [7], которые можно связать с переходами из $\Gamma'_3(^1\Sigma_u^+)$ и из близко расположенных $\Gamma'_1, \Gamma'_2, \Gamma'_4(^3\Sigma_u^+)$ состояний (соответственно времена τ_s и τ_l в табл. 1.4). Время затухания люминесценции из $^1\Sigma_u^+$ состояний на три порядка меньше времени затухания $^3\Sigma_u^+$ -люминесценции. Вследствие крутизны отталкивательного основного состояния, полосы люминесценции, соответствующие $^1\Sigma_u^+$ и $^3\Sigma_u^+$ состояниям не могут быть разделены спектроскопически. Частично такое разделение возможно при использовании техники временных окон (см. главу 2). Спектры люминесценции, измеренные непосредственно после возбуждающего синхротронного импульса в окне $\Delta t < 2$ нс, содержали преимущественно вклад от $^1\Sigma_u^+$ состояний, в то время, как спектры измеренные в окне $\Delta t = 200$ нс, отстоящем от импульса возбуждения на $\delta t = 300$ нс, представляли собой исключительно люминесценцию из $^3\Sigma_u^+$ состояний. Восстановленные таким способом спектры быстрой и медленной компоненты квазиэксимерной люминесценции представлены в верхней части рис. 1.15 [6].

В нижней части рис. 1.15 показана температурная зависимость времени затухания быстрой и медленной компонент. Быстрая компонента

($^1\Sigma_u^+$ состояние) не зависит от температуры во всей области температур. В случае ксенона и криптона время жизни медленной компоненты τ_l существенно зависит от температуры, что является следствием фонованного смешивания подуровней $^3\Sigma_u^+$ состояния.

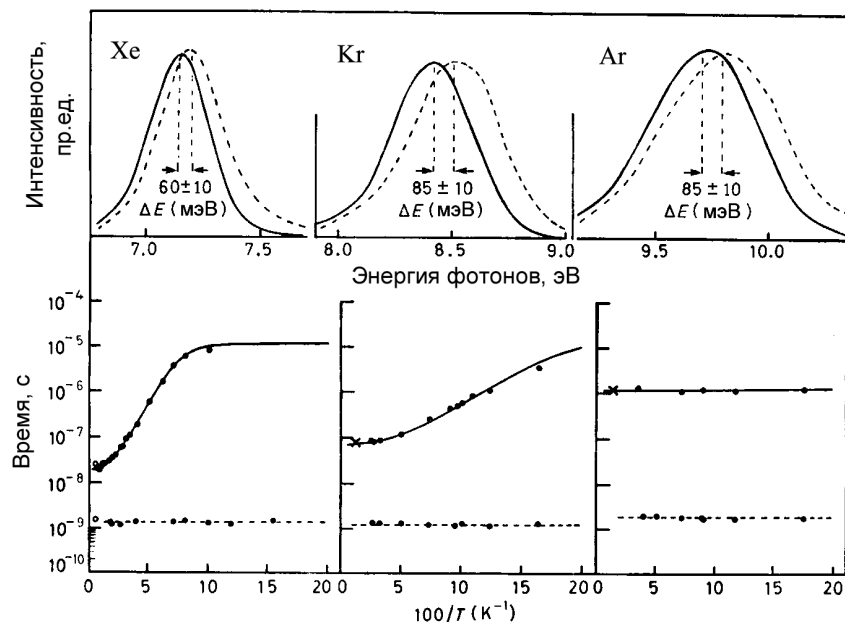


Рисунок 1.15 – Спектрально-кинетические характеристики квазиэкимерной люминесценции кристаллов инертных элементов. Сплошные кривые соответствуют $^3\Sigma_u^+$ состояниям, пунктир – $^1\Sigma_u^+$ состояниям

Модель такого смешивания предложена в работе [186] и схематически изображена на рис. 1.14 (внизу, справа) с сохранением обозначений ($A_u \equiv \Gamma_1'$, $B_{3u,2u} \equiv \Gamma_{2,4}'$). При низкой температуре излучательные переходы происходят только с запрещённого $A_u \equiv 0_u^-$ состояния. С повышением температуры это состояние частично рассеивается фоновными переходами на разрешенное $B_{3u,2u}$ состояние, которое затем излучает. Это является

причиной уменьшения времени τ_l высвечивания долгоживущей компоненты с повышением температуры.

Квазимолекулярная автолокализация экситонов в идеальной решётке и вблизи дефектов решётки приводит к тому, что квазиэкимерный возбужденный центр находится в различном кристаллическом окружении, что в свою очередь определяет полуширину и энергетическое положение максимума полосы M . Экспериментально установлено, что контур полосы M может быть представлен в виде суммы двух молекулярных полос, излучаемых квазимолекулярными экситонами из регулярных областей образца и из дефектных участков [88], а отношение интенсивностей этих полос служит чувствительным индикатором степени дефектности данного образца.

В кристаллическом ксеноне в области температур выше $T = 50$ К, помимо описанной выше полосы M , появляется полоса вблизи 7,6 эВ. Далее мы будем обозначать ее как полосу M_3 . При температурах 80–120 К эта полоса доминирует в спектре. При дальнейшем повышении температуры она ослабляется [6]. В работе [188], при рассмотрении движения автолокализованных экситонов по прыжковому механизму с флуктуационным переброном резонансной связи, показано, что в кристаллах ксенона, атомы которого обладают большой поляризуемостью, возможно образование линейного трехатомного квазимолекулярного комплекса, радиационный распад которого формирует полосу M_3 .

Полоса W в люминесценции аргона и неона формируется "горячими" переходами с высоких колебательных подуровней эксимерных состояний. Экспериментально установлено, что полоса W аргона излучается десорбированными с поверхности образца эксимерами Ar_2^* [68]. Свечение было зарегистрировано из пространства над поверхностью образца, в то время, как сам образец находился в области апертурной тени [85]. "Горячая" люминесценция на крыльях полосы M в спектре твердого ксенона (рис. 1.16) была исследована в работе [189] методом рентгенолюминесценции. Теоретический расчет в рамках теории многофононного распада сильной локальной моды в квантовой решётке [190] показал, что в твердом ксеноне в области критического номера колебательного подуровня

$n_{cr} = 23$ происходит сильно неэкспоненциальный распад локализованного возбуждения, сопровождающийся выбросом большого количества колебательной энергии в фононный континуум.

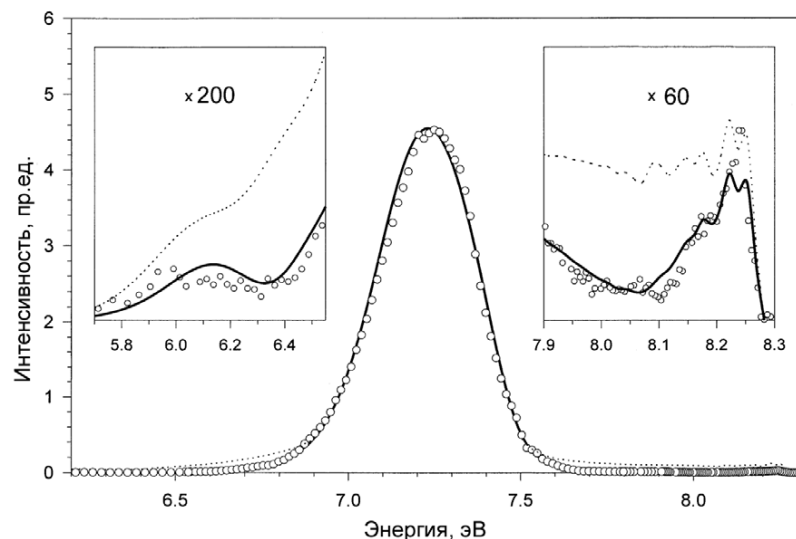


Рисунок 1.16 – Экспериментальный (точки) и теоретические спектры молекулярной рентгенолюминесценции твердого ксенона. На вставках показаны увеличенные части спектра с полосами "горячей" люминесценции

Таким образом, экситонная люминесценция атомарных криокристаллов является универсальным по информативности инструментом, позволяющим исследовать все многообразие процессов релаксации электронной подсистемы кристалла.

1.5. СПЕКТРОСКОПИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЦЕНТРОВ В КРИОКРИСТАЛЛАХ ИНЕРТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Кроме переходов из нижайших экситонных состояний, расположенных в ВУФ-области, люминесценция атомарных криокристаллов содержит большой набор полос, образующихся при излучательных переходах между высоковозбужденными состояниями. В области третьих

газовых молекулярных континуумов инертных элементов находятся широкие полосы люминесценции атомарных криокристаллов (рис. 1.17, [191, 192]), природа которых является предметом активных исследований в настоящее время. Первоначально третий континуум в газе объяснялся переходами из состояний двукратных молекулярных ионов R_2^{++} в состояния $R^+ + R^+$ [193].

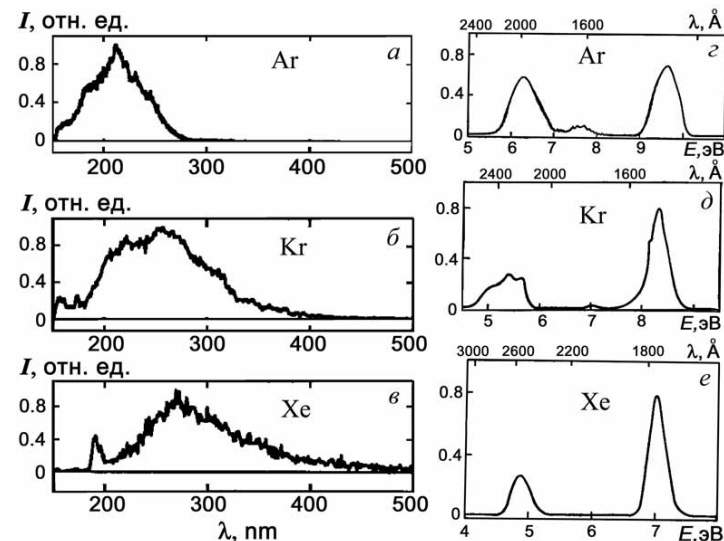


Рисунок 1.17 – Спектры люминесценции третьего газового континуума (a–в) при давлении $p = 1$ бар атомарных криокристаллов (z–e) при температуре $T = 5$ К

Однако недавние исследования методом спектроскопии с временным разрешением [194, 195] показали, что третьи континуумы образованы переходами в молекулярных ионах из состояний R_2^{+*} (асимптотически соответствующих основному состоянию иона R^+ и возбужденному состоянию атома $R^*(^3P_{1,2})$) в состояния R_2^+ (асимптотически соответствующие основным состояниям иона R^+ и атома R). При этом необходимо отметить, что исследования в этой области спектра затруднены тем, что здесь же расположены континуумы излучения эксиплексов оксидов инертных

элементов RO и R_2O [196], что требовало проведения тщательной очистки исходных газов от примесей.

Существование молекулярных ионных комплексов R_2^+ (автолокализованных дырок) в атомарных кристаллах было предсказано теоретически [10]. Косвенным свидетельством в пользу образования ионных молекулярных центров R_2^+ был ступенчатый рост спектра возбуждения полосы M твердого аргона при значениях энергий кратных E_g (рис. 1.18) [197] по схеме: $R^+ + R^0 \rightarrow R_2^+$, $R_2^+ + e \rightarrow R_2^*$ (однако возможна была и следующая последовательность: $R^+ + e \rightarrow R^*$, $R^* + R^0 \rightarrow R_2^*$), где обозначены R^+ – дырка, e – электрон, R^* – свободный экситон, R^0 – атом в основном состоянии. Таким образом, вполне разумным был поиск люминесценции возбужденных квазимолекулярных ионных центров в кристаллах, причем наиболее вероятными кандидатами были полосы люминесценции в области энергий третьего молекулярного континуума.

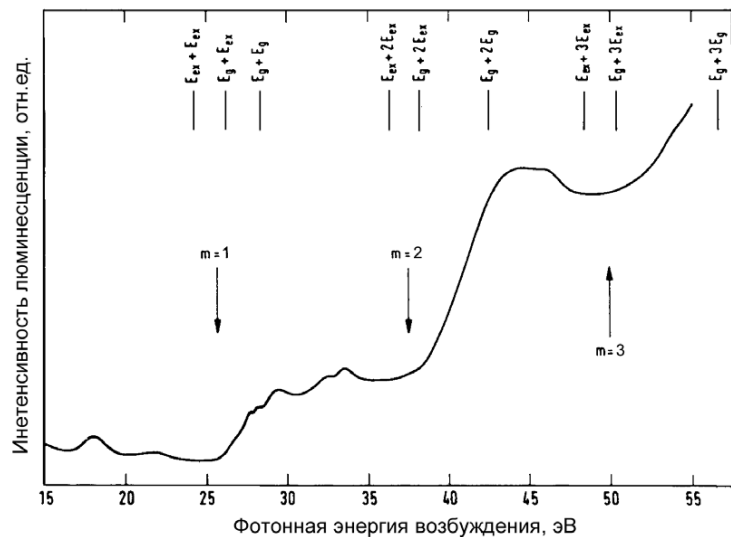


Рисунок 1.18 – Спектр возбуждения квазимолекулярной люминесценции твердого аргона

Уже первые результаты исследования системы полос в люминесценции твердого ксенона, лежащих в области третьего континуума [198] показали, что этап создания электрон-дырочных пар является необходимым при формировании этих молекулярных излучающих состояний. Спектр возбуждения полосы F (рис. 1.19) демонстрировал резкий рост вблизи энергий, кратных E_g . Это свидетельствовало о возможном участии автолокализованных дырок Xe_2^+ в качестве промежуточного этапа в энергетической релаксации, завершающейся.

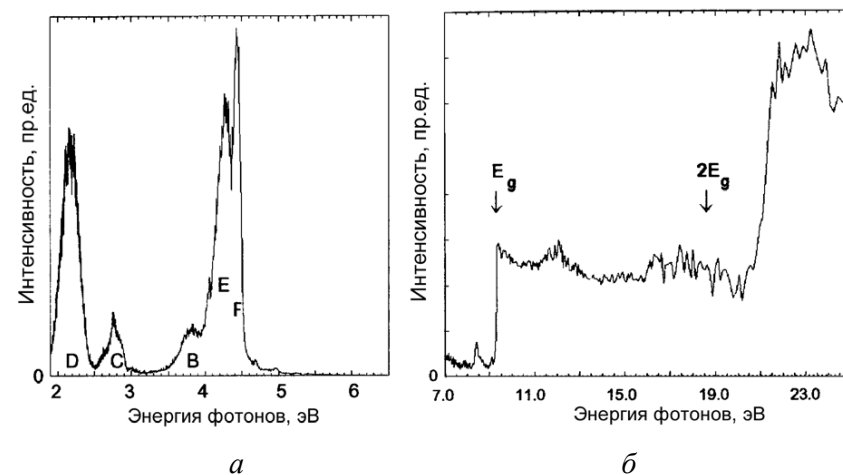


Рисунок 1.19 – Спектры твердого ксенона при $T = 5$ К: a – спектр люминесценции при возбуждении фотонами с $h\nu = 10,33$ эВ, b – спектр возбуждения F -полосы ($h\nu = 4,4$ эВ)

Подробнее результаты экспериментального исследования процессов образования и стабилизации собственных молекулярных ионных центров в форме автолокализованных дырок R_2^+ , начатого нами в 1995 году, будут изложены в главах 3 и 7. Позднее, в 1997 году, была зарегистрирована в полосе M кристаллов ксенона, криптона и аргона рекомбинационная люминесценция (или термолюминесценция), возникающая при рекомбинации автолокализованных дырок с электронами, высвободившимися из

ловушек при нагревании образца, предварительно облучённого рентгеновским излучением (рис. 1.20) [199].

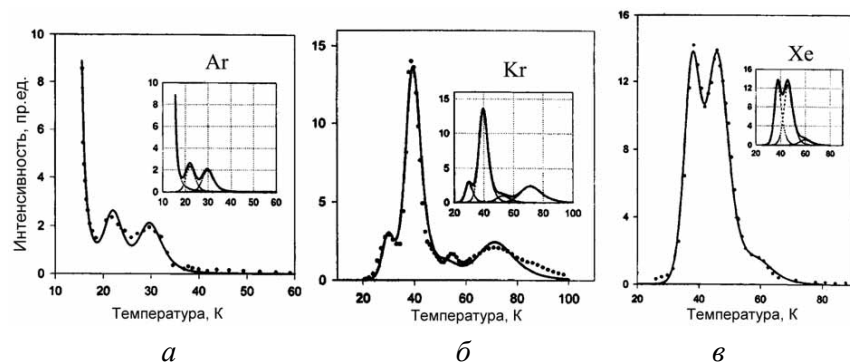


Рисунок 1.20 – Спектры термолюминесценции, записанные после 2-х часов облучения X-лучами при $T = 15$ K: *a* – аргона, *б* – криптона и *в* – ксенона. Экспериментальные точки зарегистрированы для фотонных энергий 9,7 эВ (Ar), 8,4 эВ (Kr) и 7,2 эВ (Xe), соответственно

Впоследствии собственные и примесные зарядовые центры в атомарных кристаллах изучались в работах [201–209]. Так, например, оптические переходы между $1(1/2)_u$ и $2(1/2)_g$ состояниями ионного димера Xe_2^+ формируют инфракрасные спектры поглощения и лазерно-индуцированной флуоресценции образцов, выращенных из электрического разряда. На рис. 1.21 представлена схема потенциальных кривых ионного димера Xe_2^+ , приведенная в работе [201], согласно которой проводилась идентификация полос фотопоглощения криокристаллов ксенона.

Включение молекулярных ионов в каскады энергетической релаксации немедленно добавляет каналы релаксации в общую схему. Так, например, состояния квазиэксимерных локальных центров могут быть получены как в результате автолокализации экситона $R^* + R^0 \rightarrow R_2^*$, так и в результате рекомбинации автолокализованной дырки с электроном $R_2^+ + e \rightarrow R_2^*$. В теоретических работах [3, 210] было предсказано, что эти два канала сосуществуют и взаимодействуют в атомарных криокристаллах.

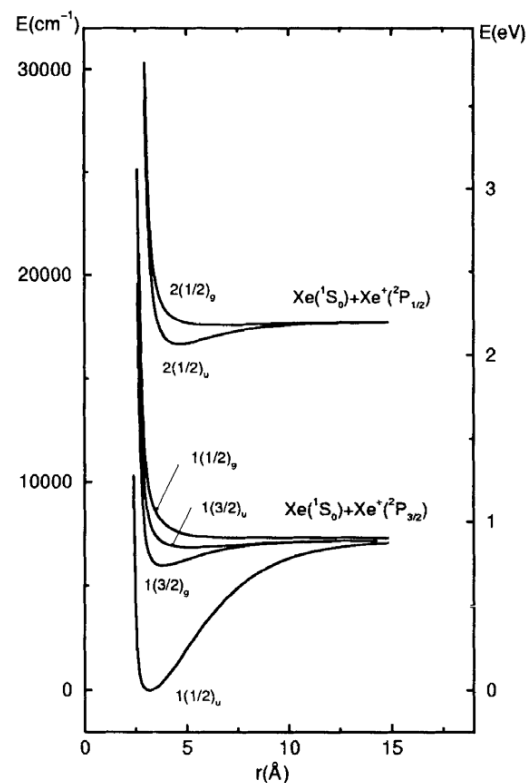


Рисунок 1.21 – Схема потенциальных кривых Xe_2^+

1.6. РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В КРИОКРИСТАЛЛАХ ИНЕРТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Кристаллическая структура реальных образцов искажается влиянием тех или иных дефектов, находящихся в кристалле. К дефектам относятся одиночные вакансии (дефект по Шоттки), пары дефектов – вакансии и междоузельный атом, возникшие при выходе атома из узла в междоузлие (пара Френкеля), дислокации, дефекты упаковки, примесные атомы и молекулы, границы зерен, блоков, поверхность кристалла, трехмерные включения второй фазы, поры и т.д.

Равновесными дефектами в кристаллах инертных элементов являются вакансии [9]. Вклад дивакансий составляет ~10%. В табл. 1.7 приведены значения энтальпии образования вакансии h , энергии активации миграции Q и концентрации вакансий в тройной точке $c(T_t)$ [9, 38].

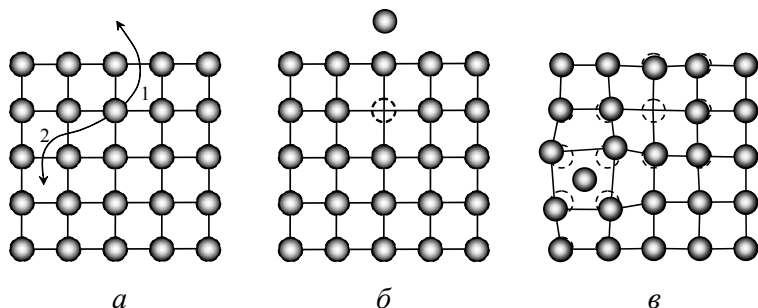


Рисунок 1.22 – Схема формирования точечных дефектов по Шоттки (1) и по Френкелю (2): a – идеальная решётка, b – дефект по Шоттки, c – френкелевская пара

Равновесная концентрация вакансий при понижении температуры убывает по экспоненциальному закону и при низких температурах становится пренебрежимо малой. Поэтому в реальных кристаллах основную роль играют неравновесные дефекты. Главным образом состав и количество дефектов в образце определяется способом выращивания [9]. Дефекты, образовавшиеся при выращивании кристалла, называются исходными.

Таблица 1.7 – Параметры точечных дефектов в кристаллах инертных элементов

	Xe	Kr	Ar	Ne
Энтальпия образования вакансии h , эВ	0,1075	0,086	0,0824	0,0206
Энергия активации диффузии Q , эВ	0,3208	0,2172	0,1560	0,0409
Концентрация вакансий в тройной точке $c(T_t)$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$

Анализ влияния условий роста кристаллов на качество кристаллической структуры получаемых образцов методами электронной спектроскопии [211] и рентгеновской дифрактометрии [212] показал, что выращивание образцов из газовой фазы при температурах $T > 2/3 \cdot T_{sb}$ исключает возникновение включений метастабильной ГПУ фазы, плотность дислокаций снижается, и образцы имеют крупноблочный характер.

Кроме исходных дефектов, в образце могут создаваться также введенные дефекты в результате нагревания, закалки, пластической деформации, а также под действием облучения кристалла.

До начала наших исследований систематическое исследование процессов образования дефектов в кристаллах инертных элементов не проводилось. В литературе лишь фрагментарно отмечались экспериментальные факты, связанные с модификацией кристаллической структуры атомарных кристаллов вследствие возбуждения электронной подсистемы образцов. Так отмечалось влияние исходных дефектов на интенсивность и форму экситонных линий в поглощении [8] и люминесценции [69] и проявление поверхности в спектрах отражения [7]. Был обнаружен эффект радиационного "распухания" атомарных кристаллов при их облучении рентгеновским излучением [75], и образование пар Френкеля при облучении твердого аргона нейтронами [79].

На основании сопоставления расчетных [213, 214] и экспериментальных данных [75] была определена геометрия междоузельного атома в решётке ($<100>$ – "гантельная" конфигурация), и вычислены энергии образования вакансии и междоузельного атома, а также изменение объёма решётки при формировании вакансии и междоузельного атома в твердых ксеноне и криптона. Неэквивалентные позиции в решётке атомарных кристаллов были исследованы с методом магнитного кругового дихроизма для перехода $5p^6(^1S_0) \rightarrow 5p^5 6s(^3P_1)$. Было показано, что в ГЦК решётке существуют три неэквивалентных положения атома примеси Хе в матрицах Ne, Ar, Kr (нормальное (положение замещения), междоузельное и вакансионное) [215].

Существование сильной деформации решётки при автолокализации экситонов предполагалось ещё в первых работах, где была обнаружена ав-

толокализация экситонов в состоянии молекулярного [216] и атомного [217] типа. При этом деформация считалась обратимой.

Однако сопоставление экспериментальных данных с теоретическими оценками привело авторов [40] к предположению, что автолокализация экситонов сопровождается образованием дефектов структуры. Экспериментально этот эффект был обнаружен в твердом неоне и в неоне с примесями аргона, криптона и ксенона при неселективном возбуждении образцов электронным пучком [76].

Был предложен механизм образования пар Френкеля при квазиатомной локализации экситонов, который состоял в образовании микрополости вокруг возбужденного атомного центра вследствие "расталкивания" окружающих атомов электронным облаком. При этом происходило образование микрополости, которое сопровождалось появлением неоднородных упругих напряжений в решётке – радиального сжатия и сильного тангенциального растяжения, причем различные координационные сферы оказываются смещёнными в неодинаковой степени [5].

Релаксация упругих напряжений происходит путем пластической деформации с переходом атома из плотноупакованного ряда в междоузельную позицию первой координационной сферы (образование пары Френкеля). Теоретически были рассчитаны наиболее конфигурации взаимного расположения образующихся вакансий и междоузельных атомов устойчивые по отношению к рекомбинации компонент пар Френкеля (рис. 1.23) [42]. При этом было показано, что стабильная пара Френкеля образуется тогда, когда компоненты пары разделены атомной плоскостью (рис. 1.23 конфигурации (г) и (д)). Подобный механизм специфичен для легких атомарных кристаллов – неона и аргона, в которых сродство к электрону является отрицательным. В кристаллах тяжелых инертных элементов радиационно-индуцированное образование пар Френкеля наблюдалось при облучении образцов X-лучами [75], неселективном фото-возбуждении [69] и методами абсорбционной спектроскопии [218].

В цикле работ [86–90], с использованием неселективного по энергиям возбуждения образца пучком электронов с энергиями, недостаточными для смещения атома из узла решётки путем упругого соударения, на основании исследования дозового поведения компонент спектра экситонной

люминесценции было высказано предположение, что автолокализация триплетных экситонов в квазиэксиммерные состояния является стимулирующим фактором для образования точечных дефектов.

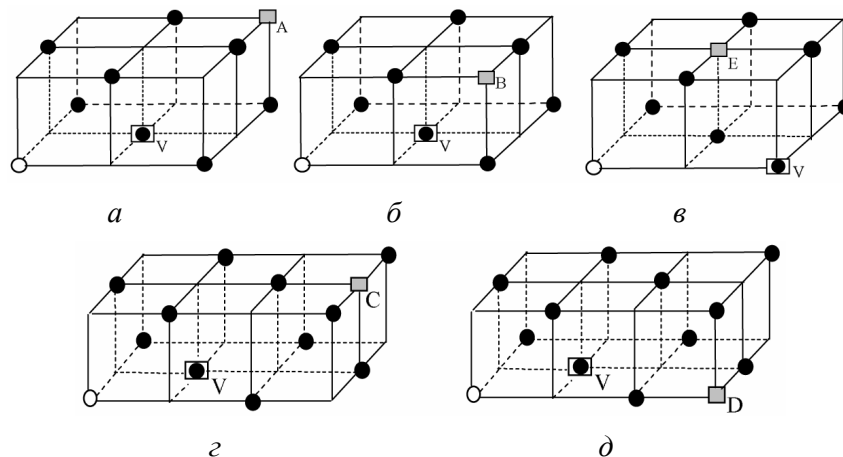


Рисунок 1.23 – Схема взаимного расположения компонент пар Френкеля: вакансия (V) – междоузельный атом (A-E)

Однако энергетическая неселективность возбуждения не позволила однозначно разделить экситонный и рекомбинационный вклады в процессы образования дефектов, поскольку квазиэксиммерное состояние могло быть образовано как в результате автолокализации экситона $R^* + R^0 \rightarrow R_2^*$, так и в результате рекомбинации автолокализованной дырки с электроном $R_2^+ + e \rightarrow R_2^*$.

1.7. ДЕСОРБЦИЯ КРИОКРИСТАЛЛОВ СТИМУЛИРОВАННАЯ ЭЛЕКТРОННЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ

Исследования десорбции атомов и молекул с поверхности твердых тел и элементарных механизмов, вызывающих разрыв конкретной атомной связи, в настоящее время проводятся во всех крупнейших научных центрах мира [4, 44–46, 83–85], вследствие постоянного спроса со стороны

всех отраслей техники и микроэлектроники, связанных с использованием поверхностей и границ раздела между материалами.

Отдельным направлением в этой области исследований в физике поверхности является исследование десорбции, стимулированной электронными возбуждениями (DIET – desorption induced by electronic transitions), при которой исключена ударная десорбция за счет передачи кинетической энергии от налетающих частиц к атомам исследуемой поверхности (в последнем случае используется даже специальный термин "sputtering" – разбрызгивание).

За последнюю четверть века десорбция частиц электронными возбуждениями с поверхности металлов, полупроводников и диэлектриков исследована в огромном количестве систем [219–229].

В подавляющем большинстве, несмотря на сложность протекающих процессов, исследуются промышленные материалы и только малая часть работ, направленных на выяснение микроскопических механизмов десорбции, проводится на адсорбированных и конденсированных пленках простейших материалов, в том числе и криокристаллах [4, 44, 81].

Изучение микроскопических механизмов десорбции вследствие разрыва ван-дер-ваальсовой кристаллической связи традиционно проводится на простейших ван-дер-ваальсовых кристаллах – криокристаллах инертных элементов [81]. Измерение выхода десорбции атомов при селективном фотовозбуждении (рис. 1.24(а)) показало, что создание экситонов, которые затем автолокализуются вблизи поверхности кристалла, вызывает десорбцию [230]. Выделение энергии, достаточной для разрыва межатомной связи, происходит как на этапе формирования автолокализованного состояния (рис. 1.24(б) (2)), так и после его излучательного распада (рис. 1.24(б) (1)).

Та микрополость, формирование которой вокруг возбужденного квазиатомного центра в объеме кристалла приводит к образованию точечных дефектов, стимулирует выброс возбужденного атома с поверхности кристалла при локализации электронного возбуждения на поверхности (рис. 1.24(б) (3)) [230].

Такой механизм десорбции получил название: механизм выброса микрополостью ("cavity-ejection mechanism") или СЕ-механизм [81].

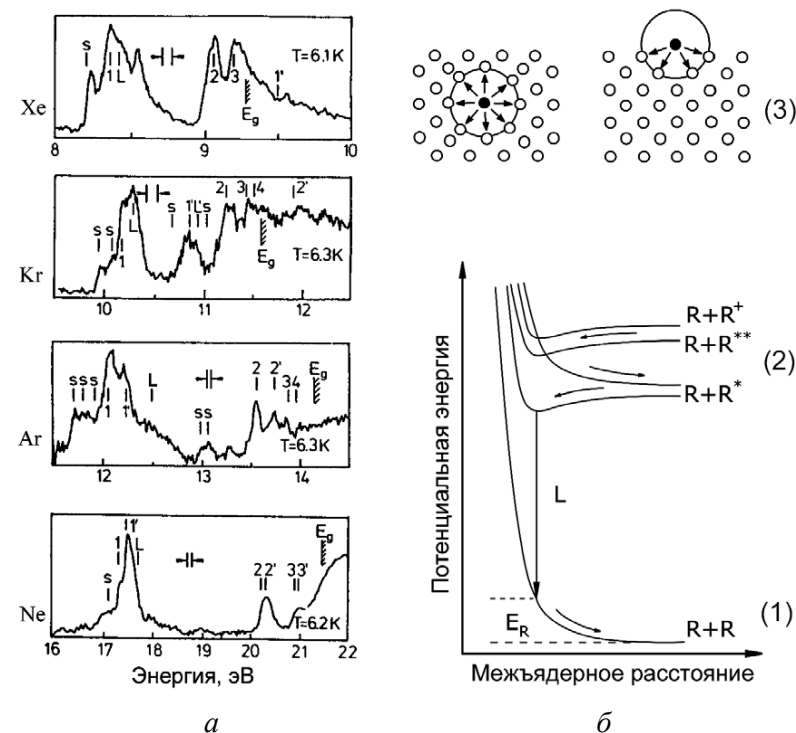


Рисунок 1.24 – Десорбция атомов при фотовозбуждения атомарных криокристаллов в экситонной области энергий: а – спектры фотостимулированного выхода десорбции, б – схемы механизмов десорбции атомов: 1 – после распада квазиэксимера, 2 – при диссоциативной рекомбинации автолокализованной дырки, 3 – схема образования микрополости

Для объяснения десорбции эксимеров было предложено два механизма: СЕ-механизм [81] и механизм диссоциативной рекомбинации ионного центра с последующим захватом возбужденным атомом, вылетающим из кристалла, нейтрального атома и формирования колебательно возбужденного димера над поверхностью кристалла (рис. 1.25) [68], однако прямых экспериментальных доказательств реализации того или иного механизма получено не было. Кроме того, не был детализирован процесс переноса энергии к поверхности кристалла, в частности не было ясно какими именно экситонами – термализованными или горячими

— осуществлялся этот перенос. Отметим, что ключевыми в перечисленных механизмах являются процессы локализации экситонов и дырок, и исследование деталей этих механизмов не могло быть проведено без предварительного изучения процессов автолокализации. Только недавно появились теоретические модели, детализирующие когерентное движение квазимолекулярных экситонов и автолокализованных дырок [231].

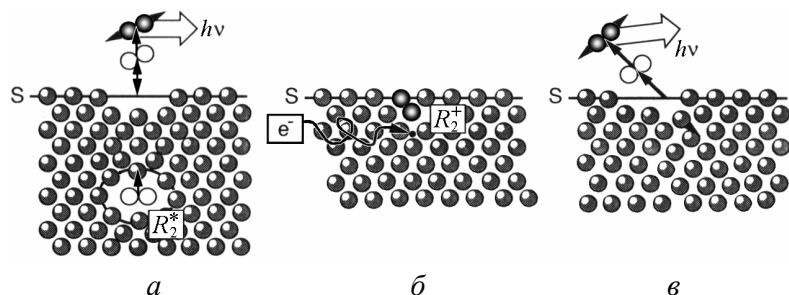


Рисунок 1.25 — Схема механизмов десорбции эксимеров: *а* — автолокализация вблизи поверхности *S* квазимолекулярного экситона R_2^* , *б* — рекомбинация автолокализованной дырки R_2^+ с электроном e^- , *в* — димеризация эжкитируемого возбужденного атома с соседним атомом

Процессы десорбции существенным образом зависят от структуры поверхности. Наличие на поверхности кристалла ступеней и островковых образований уменьшает число ближайших соседей и тем самым снижает пороговую энергию, необходимую для отрыва атома, что проявляется, например, в появлении в спектрах термодесорбции низкотемпературных пиков малой интенсивности (рис. 1.26) [232]. Эти же дефектные участки поверхности являются поверхностными ловушками для электронов и дырок и проявляют себя в спектрах термолюминесценции и экзоэлектронной эмиссии (см. главу 3).

Распространенными объектами для исследования механизмов разрыва ковалентной связи являются конденсированные молекулярные пленки атмосферных газов CO , N_2 , NO , O_2 , CO_2 и т. д. Для концентрации на координате реакции необходимого количества энергии используют возбуждение *K*-оболочек атомов, формирующих молекулу [30].

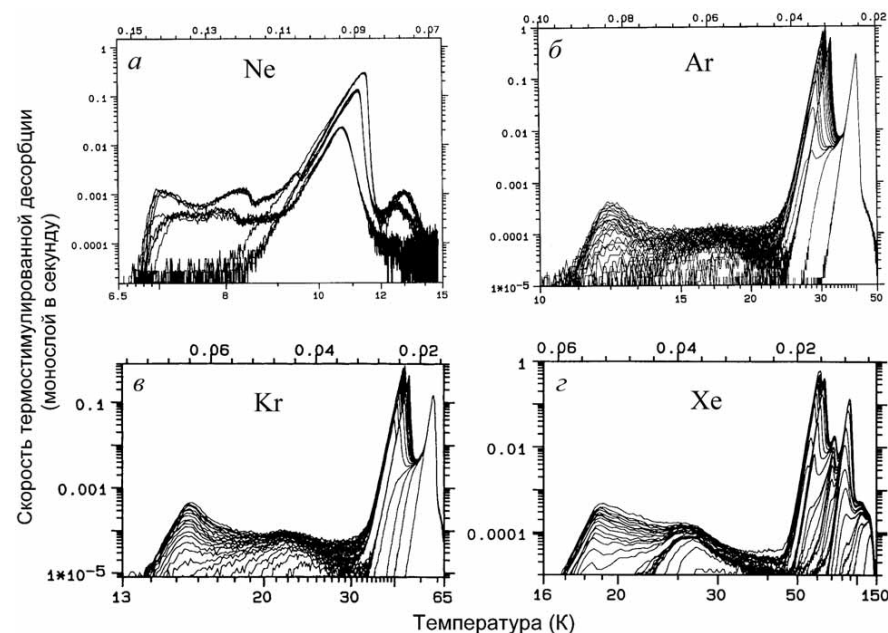


Рисунок 1.26 — Спектры термостимулированной десорбции атомарных криокристаллов

Возбуждение *K*-оболочки одного из атомов, формирующих молекулу, приводит к большому числу вторичных электронных процессов в молекулярных электронных орбиталях, которые имеют преимущественно многоэлектронный характер (рис. 1.27).

Формирование финальных возбужденных молекулярных состояний сопровождается "стряхиванием" дополнительного валентного электрона "вверх" или "вниз" ("shake-up" и "shake-down" процессы) [12]. Такой переход электрона со связывающей на несвязывающую или антисвязывающую молекулярную орбиталь эффективно стимулирует разрыв ковалентной молекулярной связи [4].

Для того чтобы снять вырождение, обусловленное тождественностью атомов в симметричных молекулах типа N_2 , исследуют адсорбированные мономолекулярные пленки на металлических поверхностях [4]. Адсорбированные системы $\text{N}_2/\text{металл}$ и $\text{CO}/\text{металл}$ являются базовыми

для исследования механизмов молекулярной адсорбции в физике твердого тела и поверхности [233].

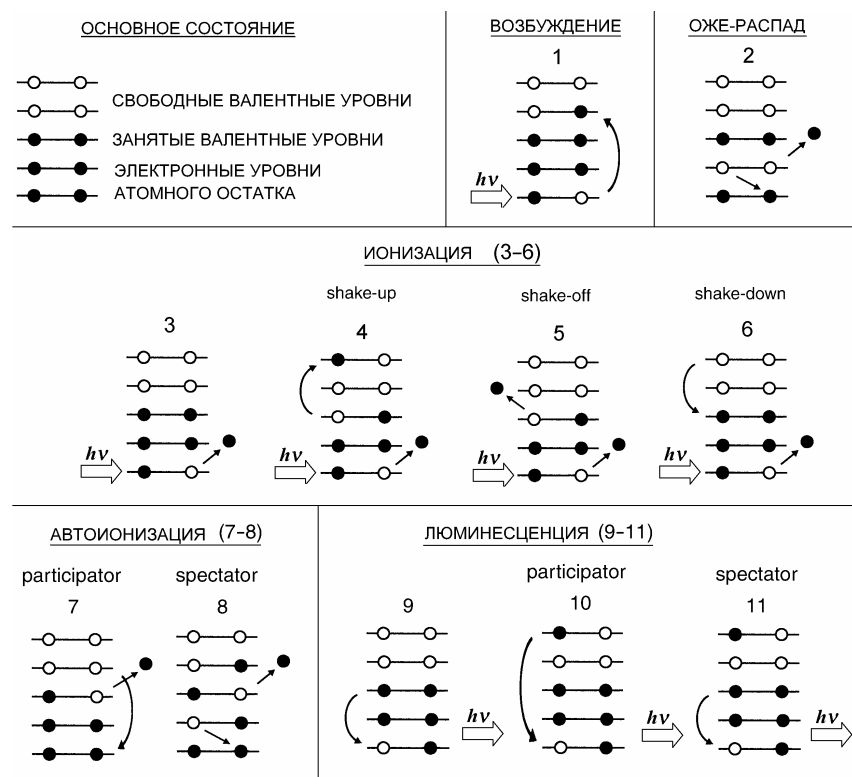


Рисунок 1.27 – Схема вторичных электронных процессов после фотовозбуждения или фотоионизации K -оболочки атома

На рисунках 1.28(а) и 1.28(б) представлены спектры $1s$ -поглощения CO и N_2 [234, 235]. На рисунке 1.28(в) представлена энергетическая схема двухатомной молекулы [236]. В общем случае атомы X и Y различны, и схема соответствует случаю, например, молекулы CO, но эта же схема применима и для описания гомоядерной двухатомной молекулы типа N_2 , адсорбированной на подложке, когда состояния атома, находящегося ближе к подложке (его называют "внутренним" атомом), неэквивалентны со-

стояниям атома, расположенного дальше от подложки (его называют "внешним" атомом).

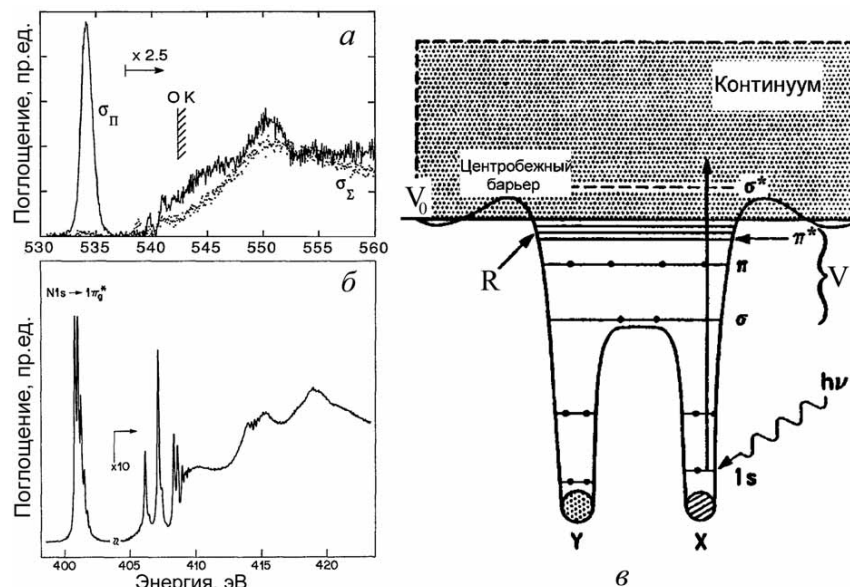


Рисунок 1.28 – Спектры CO и N_2 : а – спектры O1s поглощения CO: сплошная линия – $\sigma \rightarrow \pi$ переходы, точки – $\sigma \rightarrow \sigma$ переходы; б – спектр N1s поглощения N_2 , в – схема уровней двухатомной молекулы: V_0 – положение вакуумного уровня, R – ридберговские состояния, V – валентные состояния (молекулярные орбитали)

Ковалентная (гомеополярная) связь в молекулах CO и N_2 формируется внешними $2p$ -электронами атомов, которые принадлежат всей молекуле в целом – являются молекулярными электронами – и образуют молекулярные орбитали.

Аналогично обозначению s, p, d, \dots электронов в атомных оболочках в соответствии с квантованием орбитального момента электрона в сферически симметричном поле атома, электроны молекулярных оболочек линейных молекул, находящиеся в аксиально-симметричном молекулярном поле, обозначают $\sigma, \pi, \delta, \dots$ в соответствии с квантованием проекции орбитального момента электрона на ось молекулы. Для линейной центросим-

метричной молекулы одноэлектронные состояния разделяют на четные (*g*) и нечетные (*u*). Электроны, плотность электронного облака которых равна нулю в средней плоскости, проходящей через центр молекулы и перпендикулярной её оси, называются разрыхляющими или антисвязывающими и их обозначают индексом (*).

Таким образом, основное состояние молекулы N₂ (симметрия *D_{∞h}*) записывается как $[KK](\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$, а основное состояние изоэлектронной к ней молекулы CO (симметрия *C_{∞v}*) записывается $[KK](\sigma 2s)^4(\pi 2p)^4(\sigma 2p)^2$, где $[KK]$ – электроны *K*-оболочек атомов, не участвующие в образовании гомеоплярной связи: $[C(1s)^2O(1s)^2]$ и $[N(1s)^2N(1s)^2]$ для CO и N₂, соответственно [237]. Именно спектры *K*-поглощения молекул CO и N₂ приведены на рис. 1.28 (а) и (б).

Адсорбция молекулы N₂ на металлической подложке приводит к появлению дублета в поглощении $1s \rightarrow 2p\pi^*$ и становится возможным различить N1s-поглощение внутреннего и внешнего атома, используя линейную поляризацию синхротронного излучения и однозначную ориентацию молекулярных π -орбиталей относительно подложки (рис. 1.29). Подробнее техника поляризационных измерений описана в главе 2.

Гибридизация N2*рл* и Ni3*дл* орбиталей системы N-N-Ni, образующихся при адсорбции N₂ на никелевой подложке, приводит к формированию системы связывающих и антисвязывающих орбиталей (рис. 1.29) [233], поэтому можно предположить принципиальную возможность управляемой диссоциации молекулярных связей при формировании конечного состояния с электроном в антисвязывающей орбитали или с дыркой в связывающей.

В случае нелинейных молекул молекулярные орбитали классифицируют по типам симметрии и обозначают с помощью неприводимых представлений группы симметрии соответствующей молекулы и коэффициентов 1, 2, 3, ..., указывающих порядок расположения орбиталей по энергиям. Так электронные конфигурации молекулы H₂O (группа симметрии *C_{2v}*) записываются в виде: $[K](2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$ и

$[K](2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)(4a_1)$, для основного и первого возбужденных состояний, соответственно [238], где $[K] \equiv [O1s^2] - (1a_1)^2$ орбитали 1*s* электронов *K*-оболочки атома кислорода. Спектр O1*s* поглощения молекул воды приведен на рис. 1.30(б) [239].

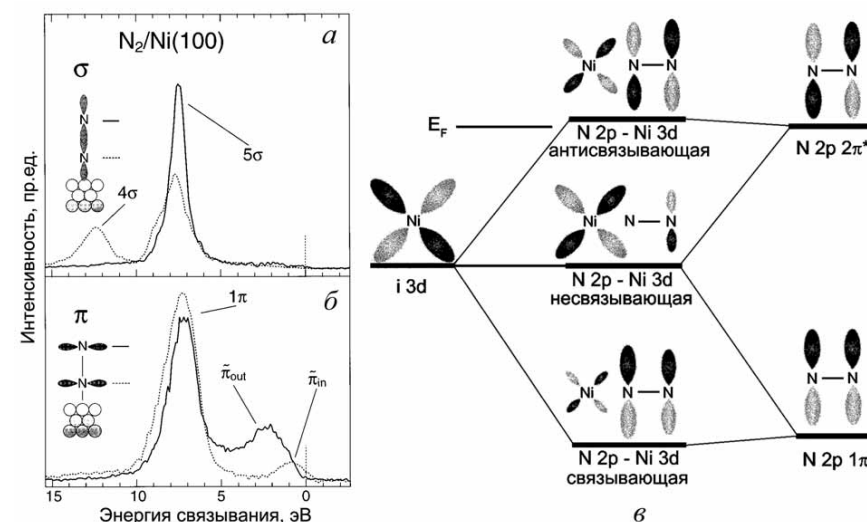


Рисунок 1.29 – Фотоэлектронные спектры N₂/Ni(100) в области N1*s* поглощения: а – при скользящем падении синхротронного луча на подложку, б – при нормальном падении луча, в – схема формирования связей в N–N–Ni системе из N2*рл* и Ni3*дл* орбиталей

Электронные конфигурации молекулы аммиака NH₃ (симметрия *C_{3v}*) имеет вид: $[K](2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2$ и $[K](2a_1)^2(1e)^4(3a_1)(4a_1)$ для основного и первого возбужденных состояний, соответственно [238], где $[K] \equiv [N1s^2] - (1a_1)^2$ орбитали 1*s* электронов *K*-оболочки атома азота. Спектр N1*s* поглощения молекул аммиака приведен на рис. 1.30(в) [240].

Молекулы гидридов являются основными объектами при изучении так называемой сверхбыстрой диссоциации [239]. Возбуждение *K*-оболочки переводит 1*s* электрон на незаполненную молекулярную или

ридберговскую орбиталь (рис. 1.28(в)). Время жизни образовавшейся дырки в *K*-оболочке порядка 1 фс, после чего происходит релаксация электронных оболочек главным образом через безызлучательные Оже-процессы, которая приводит, как правило, к однократно ионизированному финальному состоянию.

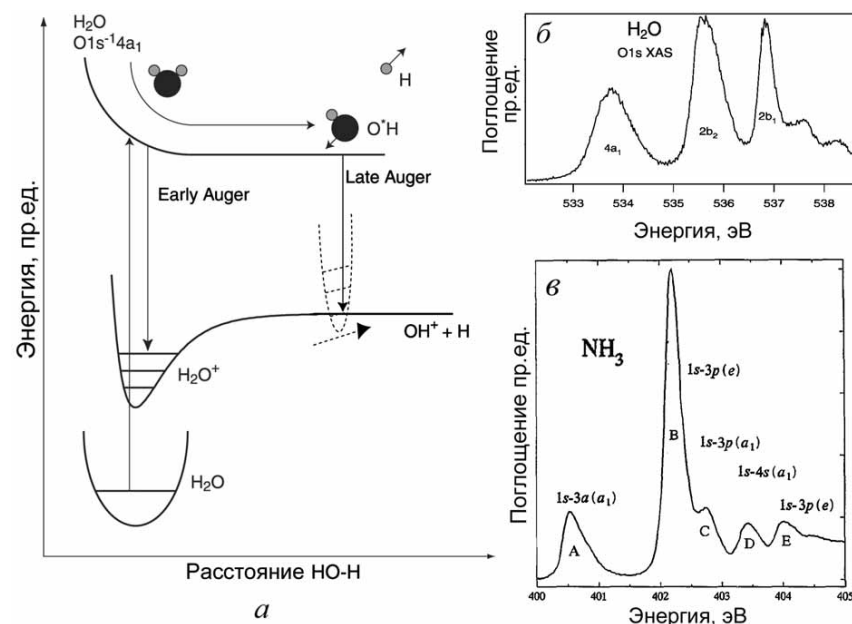


Рисунок 1.30 – Сверхбыстрая диссоциация молекулы H_2O и спектры O1s и N1s поглощения молекул H_2O и NH_3 : а – схема сверхбыстрой диссоциации молекулы H_2O , б – спектр O1s поглощения молекулы H_2O , в – спектр N1s поглощения молекулы NH_3

Если финальное состояние является диссоциативным, и молекулярные фрагменты разлетаются за время, сравнимое с эмиссией Оже-электронов, то такая диссоциация называется сверхбыстрой и является самой быстрой химической реакцией из известных в настоящее время [239]. Схематически этот процесс изображен на рис. 1.30(а) и экспериментально проявляется в виде Оже процессов, которые протекают уже после диссо-

циации ("late Auger"), в отличие от обычной молекулярной диссоциации, которая начинается после Оже распада ("early Auger").

Фотостимулированная десорбция (ФСД) ионов и молекулярных ионных фрагментов из адсорбированных молекулярных пленок, стимулированная возбуждением внутренних (остовных, core) электронных оболочек атомов, уже достаточно подробно изучена [219–229]. Однако только в работах [120–122] был впервые использован детектор нейтралей, что и позволило уверенно регистрировать десорбцию нейтральных атомов и молекул, стимулированную возбуждением 1s электронов, которая является доминирующим каналом десорбции для адсорбированных на металлических подложках тонких молекулярных пленок [4]. Детально эти результаты будут изложены в главе 9.

ГЛАВА 2

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОДПОРОГОВЫХ ПРОЦЕССОВ РАДИАЦИОННОЙ МОДИФИКАЦИИ КРИОКРИСТАЛЛОВ

Исследование подпороговых радиационно-индуцированных элементарных процессов и разработка на их основе технологий радиационно-индуцированной модификации криокристаллов возможны только с использованием взаимно дополняющих аналитических методов, таких, как различные виды люминесцентной спектроскопии, лазерно-индуцированная флуоресценция, фотоэлектронная спектроскопия и масс-спектроскопия. В данной главе описаны аналитические методики и экспериментальные установки в том объеме, который необходим для понимания излагаемого в последующих главах экспериментального материала и разработанных моделей модификации структуры исследованных конденсированных систем.

2.1. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

Как было показано в первой главе граница фундаментального поглощения кристаллов Хе, Кг, Аг и Не, вследствие особенностей их электронной структуры, лежит в области вакуумного ультрафиолета, в которой неэффективно использовать лазеры в качестве монохроматических источников фотонов, а наиболее широко используемым фотонным источником является синхротронное излучение [1].

Низкие температуры плавления и сублимации этих веществ (табл. 1.1) требуют применения криогенной и высоковакуумной техники для выращивания образцов и проведения измерений. Поскольку образцы существуют только до тех пор, пока поддерживаются необходимые криогенные условия, и, следовательно, в каждом эксперименте выращивается новый образец, то необходимо использовать аппаратуру, позволяющую выращивать идентичные кристаллы. Кроме того, низкая интенсивность исследуемой люминесценции, и в особенности термолюминесценции, и богатая структура спектров требуют использования высокочувствительных схем регистрации сигнала.

Одной из наиболее эффективных из существующих на сегодняшний день экспериментальных установок является экспериментальная станция SUPERLUMI [241]. Особенности конструкции станции SUPERLUMI позволяли исследовать радиационные эффекты в атомарных криокристаллах при селективном фотовозбуждении синхротронным излучением с временным разрешением.

Профессор Института экспериментальной физики университета Гамбурга Georg Zimmerer с момента создания в начале восьмидесятых годов двадцатого века установки SUPERLUMI [242] является бессменным руководителем и координатором международных исследовательских проектов связанных с этой установкой [82]. Под его руководством, в результате последовательных модификаций его сотрудниками E. Roick [243], T. Kloiber [244], D. Varding [71], M. Runne [72], B. Steeg [73], S. Vielhauer [74] исследовательский комплекс SUPERLUMI стал ведущим мировым центром фотолюминесцентных исследований криокристаллов.

Установка SUPERLUMI смонтирована на канале I накопительного кольца DORIS-III Гамбургской синхротронной лаборатории HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor at Deutsches Elektronen-Synchrotron) Международного синхротронного центра DESY в городе Гамбург, Германия [241].

На рис. 2.1 представлена схема установки SUPERLUMI.

Оптическая схема установки. Оптическая схема установки объединяет четыре монохроматора.

1. 2х-метровый первичный монохроматор нормального падения McPherson 15°, оборудованный двумя сменными дифракционными решётками 1200 штрихов/мм с алюминиевым ($\text{Al}+\text{MgF}_2$) и платиновым покрытием, спектральное распределение интенсивности которых приведено на рис. 2.2.

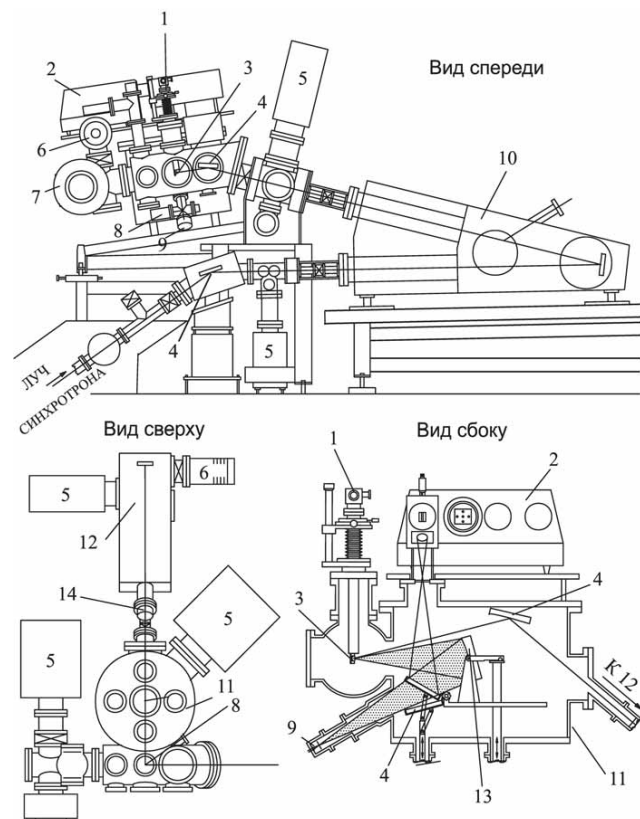


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки SUPERLUMI: 1 – криостат; 2 – вторичный монохроматор UVIS; 3 – образец; 4 – зеркала; 5 – ионные геттерные насосы; 6 – турбомолекулярные насосы; 7 – титановые сублимационные насосы; 8 – ФЭУ; 9 – MSP-детектор; 10 – первичный монохроматор; 11 – вторичный монохроматор VUV-1; 12 – вторичный монохроматор VUV-2; 13 – дифракционная решётка; 14 – PSD-детектор

Первичный монохроматор может использоваться в двух режимах:

- 1) либо как источник монохроматического излучения со спектральным разрешением 0,02 нм,
- 2) либо, позиционируя дифракционную решётку в положение зеркального отражения, для неселективного облучения образцов "нуль-порядком" со спектральным распределением интенсивности возбуждающих фотонов, определяемым соответствующей решёткой (рис. 2.2).

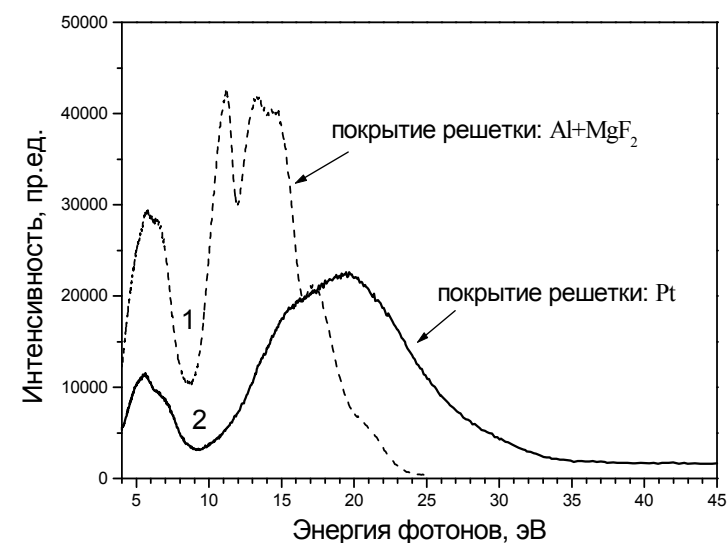


Рисунок 2.2 – Спектральное распределение интенсивности света от различных дифракционных решеток первичного монохроматора

2. VUV-1 (Vacuum Ultra-Violet) асимметричный вторичный монохроматор Roue с дифракционной решёткой с переменным шагом (в среднем 1650 штрихов/мм). Монохроматор рассчитан на диапазон длин волн 50–300 нм и оборудован двумя детекторами: "солнечно-слепым" ФЭУ Hamamatsu R6836 с рабочим диапазоном 115-320 нм и импульсным MSP-детектором (MicroSphere-Plate), сенсibilизированным CsI-покрытием, с

рабочим диапазоном 30–180 нм. Этот MSP-детектор обеспечивает временное разрешение 320 пс при уровне фона 5–10 срабатываний в секунду.

3. VUV-2 вторичный 1-метровый монохроматор нормального падения McPherson с голографической решёткой 1200 штрихов/мм, оборудованный позиционно-чувствительным PSD-детектором (Position-Sensitive Detector) многоканального типа, который позволяет одновременно регистрировать участок спектра длиной 120 нм с разрешением 0,1 нм в диапазоне 50–300 нм.

4. UVIS 0,5-метровый вторичный монохроматор BMSpectronic, рассчитанный на регистрацию спектров в диапазоне 190–1200 нм.

Оптическая схема синхротронного канала и установки обеспечивают поток фотонов на образец $\sim 10^{12}$ фотонов/с·нм.

Спектры фотолюминесценции записываются при фиксированном селективном возбуждении, которое обеспечивается первичным монохроматором, при сканировании необходимого спектрального интервала вторичными монохроматорами. *Спектры фотовозбуждения люминесценции* регистрируются детекторами вторичных монохроматоров при фиксированной длине волны регистрации, при этом сканирование спектров осуществляется первичным монохроматором. Полученные спектры нормализуются с учетом спектрального распределения интенсивности возбуждающего пучка (рис. 2.2). Конструкция установки позволяет регистрировать *спектры отражения* под фиксированным углом $17,5^\circ$ отражения с помощью ФЭУ (рис. 2.1 (8)), который сенсibilизирован салицилатом натрия (sodium salicylate).

Синхротронное излучение. Циклические электронные ускорители являются мощными источниками вакуумного и рентгеновского излучений. Синхротронное излучение является магнитотормозным излучением, которое испускают релятивистские частицы (как правило, электроны или позитроны) в однородном магнитном поле [245–247]. Благодаря релятивистским эффектам синхротронное излучение является остронаправленным. Оно сосредоточено в плоскости орбиты ускорителя и в каждый момент заключено в конусе с углом раствора $\theta = \frac{1}{\gamma}$ вблизи касательной, где $\gamma = \frac{E}{mc^2}$

– релятивистский фактор излучающего электрона. Эффект Доплера приводит к смещению максимума излучения от частоты обращения частиц ω_0 в область высоких частот. Потери энергии ΔE на излучение одного электрона, имеющего энергию E , за оборот по орбите с радиусом R составляют $\Delta E = \frac{8,85E^4}{R}$, где ΔE выражено в кэВ, E выражено в ГэВ, а R выражено в метрах. Выражение для мгновенной мощности излучения $I(\lambda, \psi)$ моноэнергетическим электроном, движущимся по круговой орбите, которая приходится на единицу длины волны и на радиан, имеет вид

$$I(\lambda, \psi) = \frac{27}{32\pi^2} \frac{e^2 c}{R^3} \left(\frac{\lambda_c}{\lambda} \right)^4 \gamma^8 (1 + (\gamma\psi)^2) \left(K_{2/3}^2(\xi) + \frac{(\gamma\psi)^2}{1 + (\gamma\psi)^2} K_{1/3}^2(\xi) \right), \quad (2.1)$$

где ψ – угол между направлением излучения света и плоскостью электронной орбиты, отсчитываемый в вертикальном направлении, λ_c – критическая (или характеристическая) длина волны, определяемая по формуле $\lambda_c = \frac{4\pi R}{3} \gamma^3 = 5,59 R E^{-3}$, $K(\xi)$ – модифицированные функции Бесселя с аргументом $\xi = \frac{\lambda_c}{2\lambda} (1 + (\gamma\psi)^2)^{3/2}$.

Синхротронное излучение эллиптически поляризовано. Первый член с $K_{2/3}^2(\xi)$ в формуле (2.1) дает интенсивность излучения I_{\parallel} , поляризованного параллельно орбите электронов, а второй член с $K_{1/3}^2(\xi)$ – интенсивность излучения I_{\perp} , поляризованного перпендикулярно орбите электронов. Поэтому степень поляризации синхротронного излучения является функцией длины волны и угла

$$P(\lambda, \psi) = \frac{K_{2/3}^2(\xi) - \frac{(\gamma\psi)^2}{1 + (\gamma\psi)^2} K_{1/3}^2(\xi)}{K_{2/3}^2(\xi) + \frac{(\gamma\psi)^2}{1 + (\gamma\psi)^2} K_{1/3}^2(\xi)}. \quad (2.2)$$

Непосредственно в плоскости орбиты синхротронное излучение является плоскополяризованным, электрический вектор лежит в плоскости орбиты, и именно такое излучение используется при изучении элементарных неупругих процессов в криокристаллах.

Спектральное распределение интенсивности синхротронного излучения имеет вид

$$I(\lambda) = \frac{3^{5/2} e^2 c}{16\pi R^3} \gamma^7 \left(\frac{\lambda_c}{\lambda} \right)^3 \int_{\lambda_c/\lambda}^{\infty} K_{5/3}(\xi) d\xi. \quad (2.3)$$

Кривая спектрального распределения для моноэнергетических электронов имеет максимум при $\lambda_{\max} = 0,42\lambda_c$. Спектральная плотность излучения вблизи максимума составляет $I(\lambda) \approx 9 \cdot 10^{-23} \gamma^7 R^{-3}$, она пропорциональна седьмой степени энергии электронов и выражается в $\frac{\text{эрг}}{\text{с} \cdot \text{нм} \cdot \text{электрон}}$. Для длинноволновой (низкоэнергетичной) части спектра ($\lambda \gg \lambda_c$) плотность излучения практически не зависит от энергии электронов $I(\lambda) \approx 90 R^{-3} \lambda^{-\frac{2}{3}}$, а при $\lambda \ll \lambda_c$ интенсивность быстро спадает по закону $I(\lambda) \sim \sqrt{\frac{\lambda_c}{\lambda}} \exp\left(-\frac{\lambda_c}{\lambda}\right)$. У накопительного кольца DORIS-III энергетический максимум располагается на фотонной энергии 20000 эВ.

Излучение релятивистских частиц, движущихся в переменных электрических или магнитных полях, называется ондуляторным излучением, а сами устройства, создающие такие поля, называются ондуляторами или вигглерами.

Методика приготовления образцов. Кристаллическое качество образцов атомарных криокристаллов, при выращивании их методом конденсации из газовой фазы, повышается с увеличением температуры конденсации. Для получения крупноблочных конденсатов без примеси метастабильной ГПУ фазы необходимо выращивать образцы при температурах не менее $0,6 \cdot T_i$. Однако упругость паров инертных газов в этом

случае превысит 0,1 мбар, что нарушит вакуумную теплоизоляцию гелиевой емкости и, кроме того, приведет к конденсации исходного газа преимущественно на поверхности гелиевой емкости, а не на подложке криостата. Поэтому рост кристаллов при температурах $T > 0,6 \cdot T_i$ необходимо проводить в автономном объеме, отделенном от экспериментальной камеры (рис. 2.3).

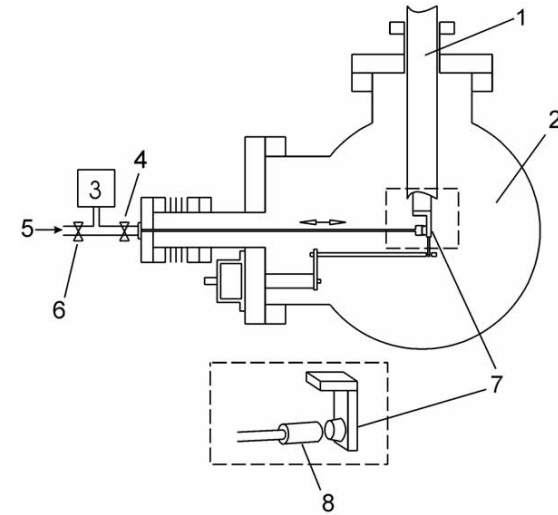


Рисунок 2.3 – Схема установки для выращивания образцов: 1 – гелиевый криостат; 2 – экспериментальная камера; 3 – манометр; 4 – высоковакуумный вентиль; 5 – конденсируемый газ; 6 – вентиль тонкого напуска; 7 – подложка; 8 – ячейка

Для исследования криокристаллов методом флуоресцентной спектроскопии с временным разрешением образцы выращивались конденсацией из газовой фазы на охлаждаемой подложке гелиевого проточного криостата в ячейке, расположенной на конце манипулятора, который присоединял ячейку к криостату перед выращиванием образцов и удалял ячейку после завершения роста кристаллов и перед началом спектральных исследований [80]. Манипулятор, в свою очередь, был присоединен к системе подачи газа (рис. 2.4). Конструкция криостата позволяла вращать подложку с образцом вокруг вертикальной оси криостата и перемещать

образец в горизонтальной плоскости на расстоянии до 2 см, осуществляя тем самым фокусировку схемы.

Ячейка позволяла управлять процессом образования зародышей кристалла на металлической подложке в условиях, когда давление газа, из которого конденсировалась кристаллическая фаза, поддерживалось постоянным в ячейке для выращивания образцов.

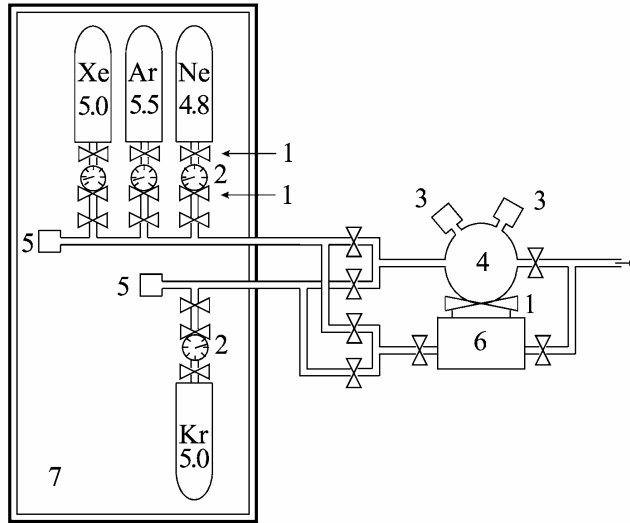


Рисунок 2.4 – Схема системы подачи газа: 1 – вентили; 2 – мембранные манометры; 3 – емкостные манометры; 4 – смесительная камера; 5 – ионизационные манометры; 6 – турбомолекулярный насос; 7 – бокс для баллонов высокого давления

Необходимое для образования зародышей пересыщение создавалось охлаждением металлической подложки ниже температуры, при которой число атомов в образующихся на поверхности подложки кристаллических комплексах (агрегатах) превышает критическое число N_c .

Критическим называют агрегат, присоединение одного атома к которому превращает его в зародыш; дальнейшее разрастание зародыша идет с уменьшением термодинамического потенциала системы. В большинстве случаев предполагается, что присоединение следующего атома к комплексу идет с преодолением барьера поверхностной диффузии U_D , и

присоединяются только атомы, адсорбированные на местах, отстоящих от края комплекса на расстоянии одного диффузионного скачка, т.е. на расстоянии порядка постоянной решетки a [248].

Если ζ – доля таких мест вдоль периметра агрегата и I – интенсивность падающего потока частиц, то скорость зародышеобразования J – число зародышей, возникающих на единице поверхности в единицу времени, описывается формулой Уолтона-Родина [249]

$$J = \zeta \cdot I \cdot \left(\frac{I}{vn_0} \right)^{N_c} \cdot \exp \left(\frac{E(N_c) + (N_c + I)\epsilon_c - U_D}{kT} \right). \quad (2.4)$$

Здесь $n_0 \sim a^{-2}$ – число мест адсорбции на единице площади поверхности, $E(N_c)$ – энергия образования плоского зародыша из газовой фазы, ϵ_c – энергия связи атома, v – частота тепловых колебаний атомов в решетке при данной температуре T .

При равномерном охлаждении подложки, начиная с температур $T > T_i$, гетерогенная конденсация кристалла последовательно проходит стадии зародышеобразования и формирования эпитаксиального монослоя, механизм образования которого аналогичен механизму Франка–Ван-дер-Мерве, и стадию объемного роста кристалла по механизму Странского–Крастанова [248].

Достаточно высокая начальная температура подложки обеспечивает высокую начальную подвижность конденсирующихся адатомов на поверхности – значительную величину коэффициента поверхностной диффузии $D_s \sim a^2 v \exp \left(\frac{U_D}{kT} \right)$, а также вероятность присоединения новых атомов к кластеру и отрыва от него, и возможность поворота или даже миграции атомного кластера как целого, то есть возможность реализации единой эпитаксиальной конфигурации в процессе зарождения и роста.

Равномерное снижение температуры подложки, находящейся в контакте с теплым газом, обеспечивает теплоотвод с поверхности кристалла, поддерживая необходимое для роста образца пересыщение. Неизменная

температура и давление газа в ячейке обеспечивает реализацию правила ступеней Оствальда, что в свою очередь, через выпадение промежуточных метастабильных квазижидких фаз на поверхности образца, обеспечивает последовательное развитие эпитаксиальной кристаллической фазы. Однако, если скорость охлаждения слишком велика, т.е. если пересыщение столь велико, что время заполнения одного монослоя $(Ia^2)^{-1}$ значительно меньше времени одного диффузионного скачка

$$(Ia^2)^{-1} \ll \frac{1}{v} \exp\left(\frac{U_D}{kT}\right), \quad (2.5)$$

то укладка атомов в правильную решётку становится невозможной, рост кристаллов становится дендритным, и образуется мелкозернистый поликристаллический (а в предельном случае аморфный) конденсат.

Отметим, что первоначально рост образца на металлической подложке носит характер гетероэпитаксиального, однако после осаждения 10–15 монослоев влиянием структуры подложки можно пренебречь, и дальнейший рост кристалла происходит на собственной подложке, то есть относится к автоэпитаксиальному (гомоепитаксиальному) росту, при этом всё же именно первая гетероэпитаксиальная фаза роста в значительной мере определяет степень поликристалличности образца.

Поскольку работа гетерогенного образования зародышей на подложке меньше работы гомогенного зарождения в объёме и существенным образом зависит от качества обработки поверхности подложки (активность поверхности), то режим охлаждения уникален для каждой подложки. В наших исследованиях использовались поликристаллические полированные медные подложки, для которых были эмпирически подобраны оптимальные режимы конденсации массивных плёнок.

Наиболее качественные образцы были получены методом изотермического роста при температуре конденсации $T_{\text{конд}} = 0,75 \cdot T_i$. При этом скорость роста образца составляла $v_g = 1$ мкм/мин, и выращивание объёмного образца толщиной $d \sim 1$ мм требовало более 20 часов роста [69]. Однако такой режим роста образцов не позволял оперативно изменять concentra-

цию исходных дефектов и обеспечивать воспроизводимость роста кристаллов с заданным кристаллическим качеством.

В наших исследованиях мы использовали метод изобарического роста кристаллов, при котором давление в объёме ячейки поддерживалось постоянным $P = 10$ мбар (рис. 2.5).

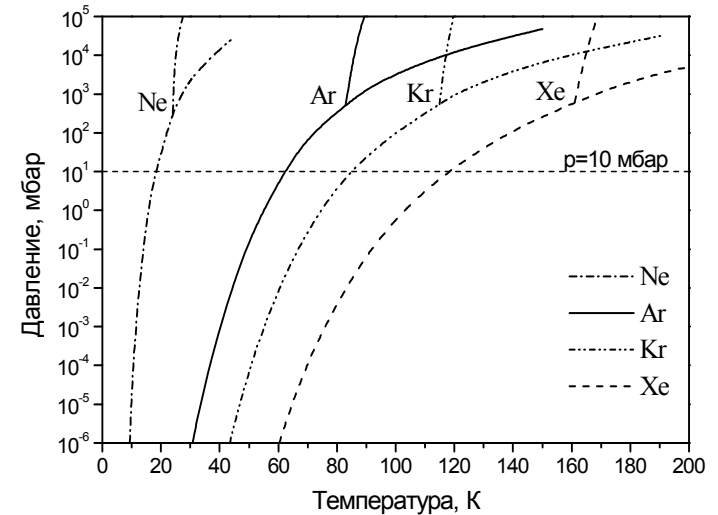


Рисунок 2.5 – p - T -диаграммы неона, аргона, криптона и ксенона [9], горизонтальный пунктир – изобара $p = 10$ мбар, вдоль которой проводилось выращивание образцов

Такой режим позволял в широких пределах варьировать концентрацию исходных дефектов в образце, изменяя скорость охлаждения образца от $v_c \approx 0,01$ К/с (метод "медленного" изобарического роста со скоростью роста образца $v_g = 10$ мкм/мин) до $v_c \approx 0,5$ К/с (метод "быстрого" изобарического роста со скоростью роста образца $v_g = 50$ мкм/мин). Качество полученных образцов контролировалось по интенсивности экситонной люминесценции по отношению к интенсивности люминесценции центров локализованных на дефектах решётки.

Эти же методы выращивания образцов использовались на всех установках, представленных в данной главе, что обеспечивало идентичность выращиваемых образцов и позволяло сравнивать данные, полученные в ходе различных экспериментов.

В ходе экспериментов на установке SUPERLUMI использовались газы с чистотой Xe (99,9990%), Kr (99,9990%), Ar (99,9995%), Ne (99,998%), CO (99,997%). Схема системы подачи газа (рис. 2.4) позволяла оперировать как с чистыми газами, так и с их смесями, не допуская попадания посторонних газов в баллоны с исходными газами. Перед каждым приготовлением газовой смеси система напуска газа прокачивалась до 10^{-9} мбар. Учитывая особо высокую чувствительность образцов твердого криптона к наличию примесей (в первую очередь примеси ксенона), для криптона была реализована собственная система подачи газа (рис. 2.4).

Необходимо особо отметить два фактора, которые следует учитывать при работе с кристаллами. Во-первых, специфика исследований кристаллов методами оптической, фото- и термоэлектронной спектроскопии безусловно предполагает наличие у образцов свободной поверхности (или отсутствие любых препятствий между образцом и детектором). Во-вторых, все типы ячеек для роста кристаллов не являются идеально герметичными, и поэтому при выращивании образцов методом конденсации из газовой фазы при $T > 0,6 \cdot T_i$ происходит неизбежная конденсация газа на всех "холодных" поверхностях криогенной аппаратуры, в том числе и на тех активных нагревательных устройствах, которые используются для изменения температуры образца в ходе эксперимента. Поэтому использование таких нагревателей сопровождается эффектом "переконденсации" газа с нагреваемых узлов установки на более холодные части криогенного оборудования. Такая переконденсация сопровождается значительным снижением вакуума (повышением давления) в экспериментальной камере, что особенно опасно для высоковольтного оборудования (электронные пушки, электрофизические насосы, масс-спектрометры).

Кроме того, аналогичные процессы сублимации-десублимации сопровождают попытки термоциклирования в области температур выше

граничной температуры $T_{гр}$, соответствующей равновесному давлению $p^0 = 10^{-6}$ мбар. Для атомарных кристаллов значения таких температур равны: $T_{гр}^{Ne} = 9$ К, $T_{гр}^{Ar} = 30$ К, $T_{гр}^{Kr} = 42$ К, $T_{гр}^{Xe} = 59$ К [8]. При температурах выше $T_{гр}$ начинается интенсивная десублимация образца, его толщина быстро уменьшается, детекторы открытого типа работают нестабильно и непредсказуемо, поэтому любые данные (см. напр. [203–209]), полученные при термоциклировании в диапазоне температур, включающем $T > T_{гр}$, невозможно однозначно интерпретировать.

Можно также утверждать, что в результате "перегрева" образца выше $T_{гр}$ (то, что называют "отжигом" образца) его свойства изменяются настолько радикально, что его можно рассматривать как совершенно "новый" образец, и, следовательно, термоциклирование с захватом области температур $T > T_{гр}$, как правило, лишено смысла.

Электронная система регистрации данных. Электронная система управления установкой и записи информации на базе рабочей станции DEC 3000/300 собрана из функциональных блоков в стандарте КАМАК (рис. 2.6). Сигнал с детектора после предусилителя (предусилитель Ortec VT120) и дискриминации (блок Ortec 9327) поступал либо на счетчик (блок Canberra 1776) при измерении спектров, либо на время-амплитудный преобразователь (ВАП Canberra 2145) при записи кривых затухания люминесценции.

Многоканальный анализатор "Канберра 3501" использовался в качестве виртуальной матрицы памяти для накопления информации при записи кривых затухания люминесценции. Сканирование монохроматоров осуществлялось шаговыми двигателями. Шаг сканирования задавался в единицах длин волн. Поэтому при построении спектров в энергетической шкале, чтобы избежать деформации спектров, необходимо было учитывать нормировочный коэффициент, поскольку шаг $\Delta\lambda = -\frac{hc}{E^2} \Delta E$ не линеен по энергиям.

При регистрации кривых затухания люминесценции и применении техники временных окон при записи спектров люминесценции и возбуж-

дения использовались импульсные характеристики синхротронного источника: длительность возбуждающего импульса составляла $t = 130$ пс, интервал времени между двумя последующими импульсами был равен $T = 198$ нс в режиме "5-bunch-mode", либо $T = 964$ нс в режиме "1-bunch-mode" работы синхротрона (рис. 2.7).

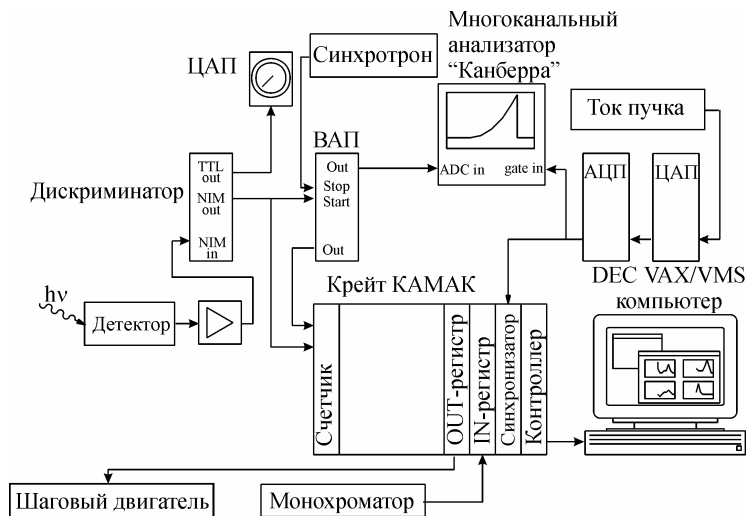


Рисунок 2.6 – Блок-схема системы обработки сигнала

С учетом увеличения времени t вследствие переходных процессов в электронно-регистрирующей аппаратуре, эффективная полуширина возбуждающего импульса была $t = 0,4$ нс. Используя линии задержки и "старт-стоп" синхронизацию счетчиков и время-амплитудных преобразователей (рис. 2.6), возможно было задавать временное окно, в котором происходила запись информации с детектора – ширину окна Δt и смещение во времени δt окна относительно возбуждающего импульса (рис. 2.7).

Этим методом спектроскопии с временным разрешением были разделены "быстрые" процессы, происходящие за время жизни свободного экситона, и "медленные" процессы, связанные с каскадными, прыжковыми механизмами распространения электронных возбуждений по кристаллу.

Техника временных окон позволяла также в ряде случаев существенно снизить отношение сигнал-шум, включая детекторы только во временном интервале, актуальном для данного типа эмиссии.

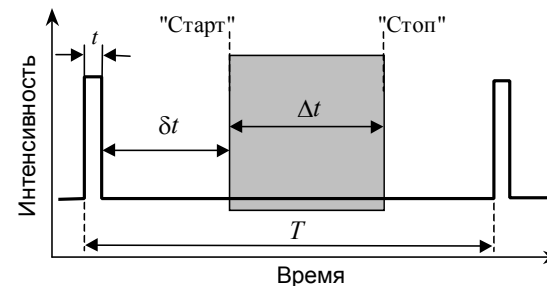


Рисунок 2.7 – Диаграмма времен при записи спектров с использованием техники временных окон

Оптическая схема установки фокусировала луч синхротрона на поверхности образца в пятно с размерами $0,5 \times 5$ мм. Диаметр подложки, на которой выращивался образец, был $\varnothing = 1$ см. Это позволяло в ходе одного эксперимента на одном образце записывать несколько дозовых зависимостей, перемещая подложку так, чтобы "пятно" синхротрона попадало каждый раз на "свежий", необлученный участок образца.

Оптические спектры атомарных криокристаллов. Использование фотолюминесцентной спектроскопии с временным разрешением при селективном фотовозбуждении синхротронным излучением позволило разделить релаксационные каналы заселения различных излучающих состояний [1]. Для иллюстрации возможностей метода фотолюминесцентной спектроскопии, несколько забегаю вперед, в качестве примера на рис. 2.8 представлены *спектры фотолюминесценции* атомарных криокристаллов, зарегистрированные при селективном возбуждении фотонами с энергиями $E = E_g$ (табл. 1.2).

Наиболее интенсивной особенностью спектров люминесценции Ag, Kг, Хе является так называемая *M-полоса*, формируемая $^{1,3}\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ переходами в молекулярном автолокализованном экситоне. Те же переходы

$^{1,3}\Sigma_u^+(\nu) \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ в излучательном распаде эксимеров, колебательная релаксация которых не завершена, формируют *W*-полосы. Излучательный распад квазиатомных автолокализованных экситонов формирует узкие квазиатомные полосы *A* в спектрах аргона и неона. Наиболее высокоэнергетичной особенностью в спектрах Ar, Kr, Xe являются полосы люминесценции свободных экситонов *FE*. Излучательный распад свободных экситонов в Xe и Kr подробно описан в работах [69, 179], свободные экситоны в кристаллах аргона изучены в работе [64].

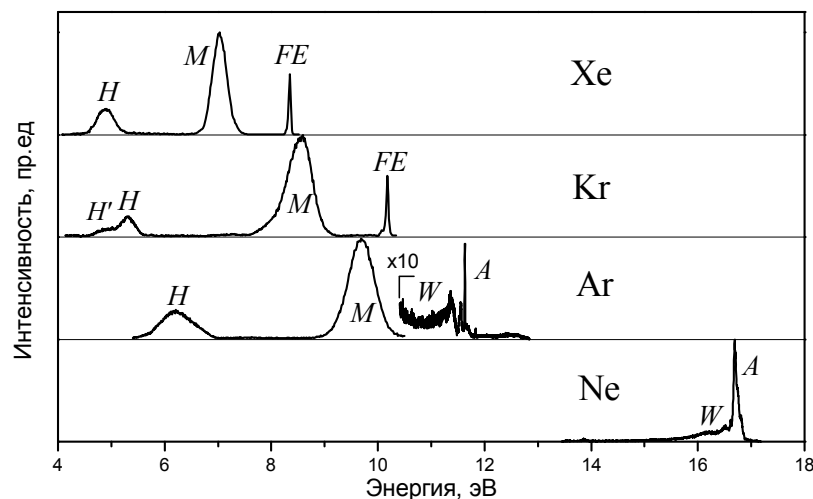


Рисунок 2.8 – Спектры фотолюминесценции кристаллов Xe, Kr, Ar, Ne при $T = 5$ K и энергии возбуждающих фотонов $h\nu = E_g$

Характерные спектры возбуждения полос *W*, *M* и *H* криокристаллов Ar, записанные в максимумах соответствующих полос приведены на рис. 2.9. Из сравнения формы спектров возбуждения полос люминесценции со спектром поглощения твердого аргона (кривая *A* на рис. 2.9 из работы [181]) видно, что полоса *W*, формируемая излучательным распадом эксимеров аргона, образующихся при десорбции образца, возбуждается подобно полосе *H*, формируемой излучательным распадом автолокализованных дырок, что свидетельствует о подобию процессов энергетического

заселения данных излучающих состояний, в то время, как особенности спектра возбуждения квазимолекулярной полосы *M* антикоррелируют с соответствующими особенностями спектров возбуждения полос *W* и *H*, что подтверждает предположение о ветвлении каналов энергетической релаксации вблизи дна зоны проводимости. Кроме того, наличие в спектре возбуждения полосы *W* особенностей, соответствующих энергиям поверхностных экситонов (табл. 1.3), свидетельствует о доминировании поверхностных процессов в ходе формирования и десорбции излучающего эксимера.

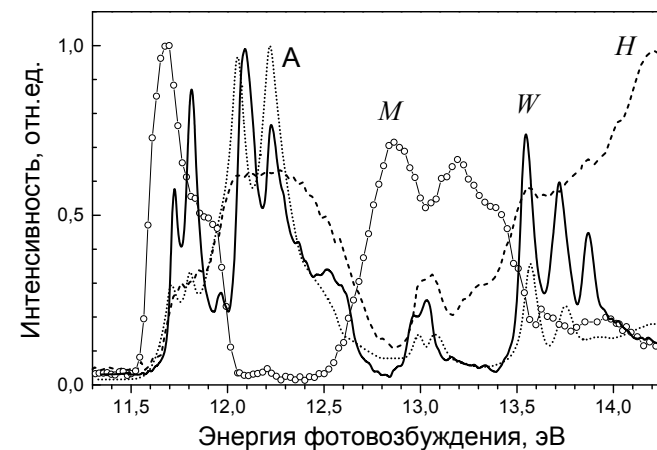


Рисунок 2.9 – Нормированные спектры фотовозбуждения полос *W*, *M* и *H* твердого аргона; *A* – спектр поглощения кристаллического аргона.

Наиболее интенсивной особенностью спектра возбуждения полосы *M*, является пик при $h\nu = 11,55$ эВ, энергия которого меньше нижайшего из экситонных состояний (табл. 1.3). Подробнее результаты исследования каналов релаксации электронных возбуждений будут рассмотрены в следующей главе.

Характерные спектры отражения криокристаллов Xe, Kr и Ar, измеренные под углом $17,5^\circ$ относительно нормали к поверхности образца с помощью сенсibilизированного салицилатом натрия ФЭУ (рис. 2.1 (8)), приведены на рис. 2.10.

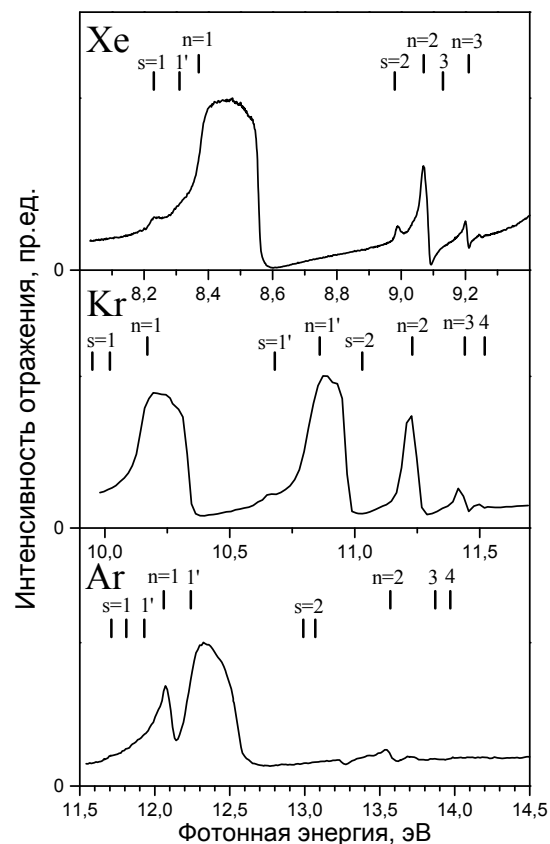


Рисунок 2.10 – Спектры отражения твердых Xe, Kr и Ar, записанные под углом отражения $17,5^\circ$ при $T = 5$ К. Над спектрами отмечены положения объёмных (n) и поверхностных (s) экситонов (табл. 1.3)

2.2. КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Облучение кристаллов пучком электронов, которые трансформируются главным образом в низкоэнергетичные электронные возбуждения, приводит к инициации твердофазных химических реакций и относится к "мягким", неразрушающим технологиям. Дополнительное преимущество электронно-лучевых технологий обусловлено тем, что излучательный рас-

пад электронных возбуждений, образованных в ходе релаксации электронов, – катодолуминесценция [250] – чрезвычайно чувствителен к особенностям структуры и релаксационных процессов в индивидуальных образцах и поэтому может быть использован в качестве аналитической люминесцентной методики для мониторинга в реальном времени состояния облучаемого объекта.

Схема экспериментальной установки для исследования катодолуминесценции криокристаллов представлена на рис. 2.11.

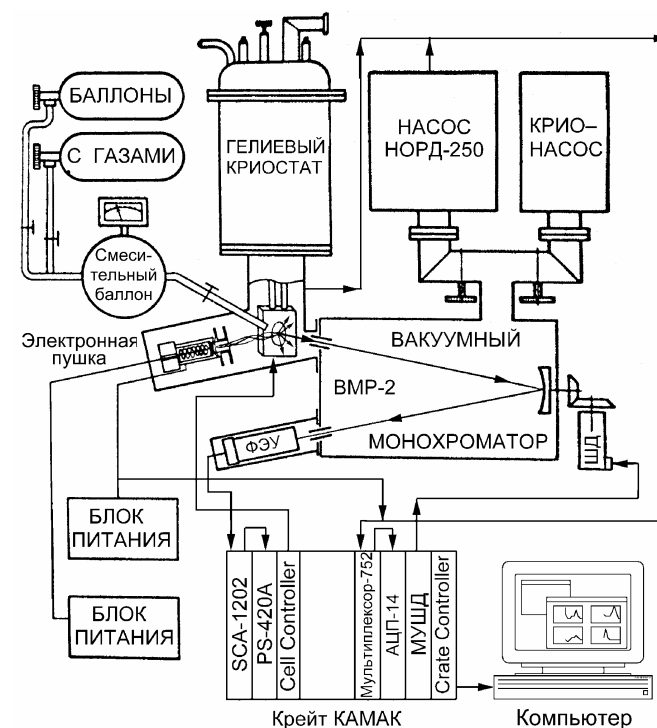


Рисунок 2.11 – Блок-схема экспериментальной установки для измерения спектров катодолуминесценции криокристаллов

Данная установка также использовалась для термолуминесцентных исследований криокристаллов.

Методы приготовления образцов. Методика приготовления образцов на данной установке была аналогична методике, используемой на установке SUPERLUMI, с учетом конструкционных различий аппаратуры для роста образцов (см. п. 2.1). Образцы выращивались конденсацией из газовой фазы на охлаждаемой подложке гелиевого криостата (рис. 2.12).

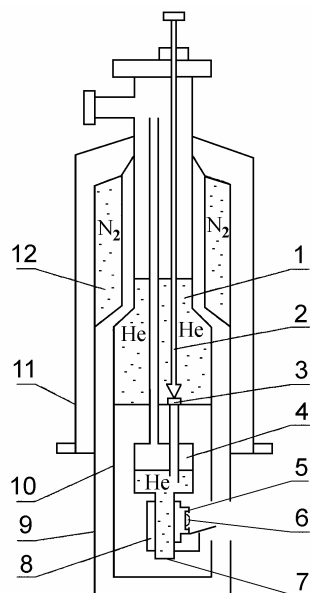


Рисунок 2.12 – Схема оптического гелиевого криостата: 1 – верхняя гелиевая емкость; 2 – конический затвор; 3 – седло затвора; 4 – нижняя гелиевая емкость; 5 – ячейка для выращивания образцов; 6 – образец; 7 – медный палец; 8 – нагреватель; 9 – азотный экран; 10 – гелиевый экран; 11 – вакуумная рубашка; 12 – азотная емкость

Чистота исходных инертных газов составляла 99,998%. Особое внимание уделялось созданию высокого вакуума в экспериментальной установке, чтобы минимизировать попадание в образец примесей остаточных газов из объема экспериментальной камеры в процессе его выращивания, и конденсации примесных газов на поверхности криокристаллов в ходе экспериментов. Предварительная откачка всего вакуумного объема осуществлялась многоступенчатой системой откачки, состоящей из механических, криосорбционных (с азотным и гелиевым охлаждением) и магниторазрядных насосов типа НОРД-250. Исходный вакуум в экспериментальной камере составлял 10^{-6} Па.

Необходимые вакуумные и температурные условия для выращивания образцов и обеспечения требуемого режима нагрева или охлаждения образцов обеспечивались при помощи гелиевого оптического криостата (рис. 2.12), отличительной особенностью которого было наличие двух гелиевых емкостей 1 и 4. К нижней емкости присоединен медный палец 7, к которому крепилась ячейка для выращивания образцов 5 (схема которой представлена на рис. 2.13). Гелиевые емкости криостата разделены коническим затвором 2, позволяющим в широких пределах регулировать поток жидкого гелия через нижнюю емкость.

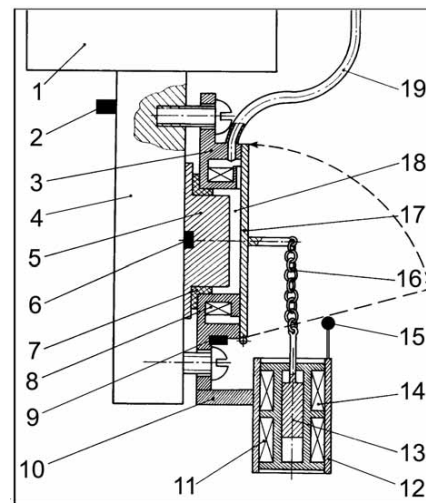


Рисунок 2.13 – Схема ячейки для выращивания образцов: 1 – нижняя гелиевая емкость криостата; 2 – термодатчик пальца; 3 – корпус ячейки; 4 – медный палец; 5 – подложка; 6 – термодатчик подложки; 7 – фторопластовая прокладка; 8 – катушка электромагнита ячейки; 9 – термодатчик корпуса ячейки; 10 – кронштейн; 11 – нижняя катушка электромагнитного затвора; 12 – корпус затвора; 13 – сердечник затвора; 14 – верхняя катушка электромагнитного затвора; 15 – электрический контакт; 16 – тяга; 17 – крышка ячейки; 18 – объем, в котором выращивался образец; 19 – трубка напуска газа

На медном пальце 7 криостата закреплен электрический нагреватель 8. Тщательное экранирование нижней гелиевой емкости 4 криостата и, особенно, ячейки 5 с образцом 6 от внешнего теплового излучения с помощью азотного 9 и гелиевого 10 экранов обеспечивало высокую стабильность и повторяемость необходимых в эксперименте температурных режимов. Гелий заливался в криостат при закрытом коническом затворе. При этом остаточные газы в экспериментальной камере конденсировались

на поверхностях верхней гелиевой емкости и гелиевого экрана. В ходе эксперимента верхняя гелиевая емкость служила эффективным крио-конденсационным насосом и обеспечивала высокий вакуум внутри криостата независимо от температуры подложки.

На рис. 2.13 представлена схема ячейки с электромагнитным затвором, использование которой позволило выращивать образец в изолированном от экспериментальной камеры объеме, а затем, открыв крышку, обеспечить ввод электронного пучка и выход излучения из ячейки. Ячейка крепилась к медному пальцу 4, соединенному с нижней емкостью гелиевого криостата (1 на рис. 2.13). Образец выращивался из газовой фазы на подложке 5, изготовленной из бескислородной меди, которая плотно прижималась к пальцу стальным корпусом ячейки 3. Газ поступал через трубку напуска 19 внутрь ячейки и затем по радиальным каналам наполнял объем 18, в котором выращивался образец.

Фторопластовая прокладка 7 позволяла поддерживать необходимую для конденсации на подложке разность температур между подложкой и корпусом ячейки. Три термодатчика 2, 6, 9 (GaAs-светодиоды АЛ103) обеспечивали температурный контроль.

Фиксация крышки ячейки осуществлялась по принципу электромагнитного реле, якорем в котором служила крышка ячейки 17, а сердечником – корпус, внутри которого располагалась катушка 8 электромагнита. Такая конструкция позволила распределить магнитное поле по периметру крышки и улучшить герметизацию ячейки. Управление крышкой осуществлялось при помощи второго электромагнита 12 на кронштейне 10. Катушки 14 и 11 перемещали сердечник 13, соединенный с крышкой ячейки тягой 16. Открывание крышки контролировалось электрическим контактом 15. Синхронизация работы узлов ячейки, управление токами в катушках, размагничивание корпуса и крышки ячейки при открывании, а также контроль температуры осуществлялись дистанционно с помощью модуля КАМАК "Cell Controller".

Контроль и установка температурного режима. Температура измерялась миниатюрными (масса $m < 0,1$ г), практически безынерционными термодатчиками на основе арсенид-галлиевых светодиодов АЛ103. На рис. 2.14 представлена температурная зависимость падения напряжения на

диоде U_D при протекании через него постоянного тока $I_D = 30$ мкА и схема включения диода. p -Канальный источник тока с автоматическим смещением и питанием $U_{II} = -12$ В от блока САМАС-058А был создан на основе однокристалльной транзисторной сборки КПС104.

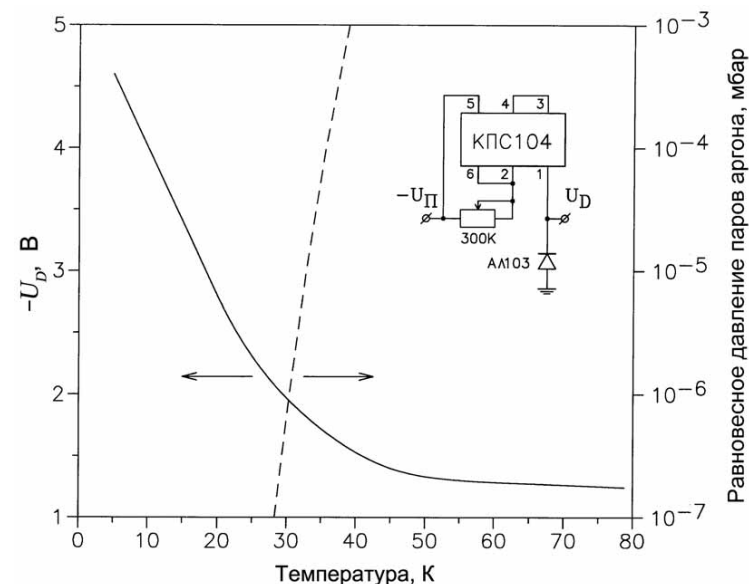


Рисунок 2.14 – Градуировочная кривая термодатчика на базе AsGa светодиода АЛ103 и зависимость равновесного давления паров аргона от температуры. На вставке приведена схема включения термометрического диода

Падение напряжение на диоде через аналоговый мультиплексор МХ752 регистрировалось аналого-цифровым преобразователем АЦП14, время преобразования которого не превышало 2 мкс. Погрешность измерения температуры в диапазоне $T = 5-28$ К была $\delta T \leq 0,05$ К. При $T > 28$ К, вследствие уменьшения крутизны вольтамперной характеристики диода, погрешность измерения температуры резко возрастала до $\delta T = 1$ К при $T = 55$ К. При проведении исследований методами термоактивационной спектроскопии необходимо учитывать неравномерность распределения температуры по объему кристалла [251]. Поэтому для исключения влия-

ния градиента температур на результаты термолюминесцентных исследований твердого аргона при выращивании образцов, как правило, использовалось $5 \cdot 10^{-3}$ моля газа и толщина образца не превышала 10^{-1} мм. Перепад температур между подложкой и свободной поверхностью кристалла в этом случае был пренебрежимо мал. Образцы возбуждались пучком электронов с энергией $E_e = 1000$ В, недостаточной для образования дефектов по механизму упругих соударений. При токе пучка $I_e = 10^{-3}$ А поглощенная доза за 30 мин облучения составляла $D_e = 10$ МГр или один вторичный электрон на 30 атомов образца.

Для твердого аргона при $T > 28$ К равновесное давление паров над свободной поверхностью образца превышает 10^{-7} мбар [9]. При этом начинается интенсивное испарение образца в вакуум, его толщина уменьшается и, следовательно, невозможно обеспечить повторяемость измерений. Этими факторами определялся диапазон температур $T = 5\text{--}28$ К, в котором проводилось исследование термолюминесценции криокристаллов аргона на данной установке.

В используемом на данной установке криостате регулировка температуры осуществлялась изменением сечения конического затвора, соединяющего две гелиевые емкости. При закрытом затворе, после выкипания гелия в нижней емкости, на которой размещена подложка с исследуемым образцом, нагрев определялся в основном переносом тепла излучением от расположенного вблизи образца катода электронной пушки, температура которого поддерживалась постоянной. Незначительный постоянный вклад в нагрев вносили также выделение джоулевого тепла в термометрах и подвод тепла через управляющие провода ячейки. Перечисленные факторы обуславливали высокую степень повторяемости зависимости температуры образца от времени, прошедшего с момента окончания кипения гелия в нижней гелиевой емкости криостата.

Методика возбуждения кристаллов электронным пучком. Уникальным свойством электронных пучков является возможность зондировать исследуемый образец по глубине, изменяя энергию, а, следовательно, и глубину проникновения электронов. Для возбуждения катодолюминесценции использовалась трехэлектродная пушка Пирса (рис. 2.15) [8], в ко-

торой с помощью определенной конфигурации электродов формируется распределение потенциала, обеспечивающее параллельный пучок электронов.

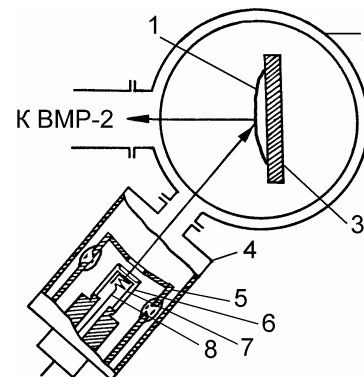


Рисунок 2.15 – Схема источника возбуждения катодолюминесценции: 1 – образец; 2 – экспериментальная камера; 3 – подложка гелиевого криостата; 4 – электронная пушка; 5 – анод; 6 – прикатодный электрод; 7 – катод; 8 – нагреватель катода

В качестве источника электронов использовался BaNi катод BN-3, имеющий низкую рабочую температуру ($\sim 950^\circ\text{C}$) и способный хорошо выдерживать ионную бомбардировку, что позволяло работать при достаточно высоких температурах образца. Перед экспериментом катод активировался в вакууме в течении 2–3 часов. В эксперименте использовались электроны с энергиями 500–2500 эВ. Плотности тока пучка могли изменяться в пределах $10^{-6}\text{--}10^{-2}$ А/см² и обычно составляли 100 мкА/см². Катодолюминесцентные исследования проводились в стационарном режиме возбуждения образцов при тщательно стабилизированных параметрах возбуждения.

При бомбардировке кристалла потоком частиц с массой m , пороговая энергия, которую должна иметь частица, для того, чтобы выбить атом вещества из узла решётки в результате упругого соударения может быть оценена по формуле [39]

$$E^{thr} \approx 4 \cdot \epsilon_c = \epsilon_c \frac{(m + M_A)^2}{m \cdot M_A}, \quad (2.6)$$

где M_A и ε_c – масса атома вещества и энергия связи, соответственно. Для кристаллов инертных элементов расчет пороговых энергий образования дефектов электронами по механизму упругих соударений дает значения: $E_{Xe}^{thr} = 41$ кэВ, $E_{Kr}^{thr} = 18$ кэВ, $E_{Ar}^{thr} = 6$ кэВ, $E_{Ne}^{thr} = 1$ кэВ.

Преимуществом катодоллюминесцентного метода является возможность регулировать глубину возбуждения кристалла изменением энергии электронов [49]. Глубина проникновения (длина пробега) $R(E_0)$ электронов с энергией E_0 может быть рассчитана, если известна величина линейных потерь энергии в веществе [12]

$$-\frac{dE}{dx} = K \frac{\rho}{E} \ln \frac{4E}{I_{cp}}, \quad (2.7)$$

где $K = 2\pi e^4 N_A = 2800$ кэВ²·см²/г – константа, N_A – число Авогадро, ρ – плотность вещества, I_{cp} – средний потенциал ионизации вещества. С использованием (2.7) длина пробега электрона в веществе будет иметь вид

$$R(E_0) = -\int_{E_0}^0 \frac{dE}{(dE/dx)} = \frac{1}{\rho K} \int_0^{E_0} \frac{E dE}{\ln(4E/I_{cp})} \approx \left(\frac{I_{cp}}{2}\right)^{0,6} \frac{E_0^{1,4}}{2\rho K} = A E_0^{1,4}, \quad (2.8)$$

где A – характерная постоянная для данного вещества. Так для твердого аргона R (нм) = $34 E_0^{1,4}$ (кэВ) [83]. Функция, описывающая диссипацию энергии электронами с энергией E в зависимости от расстояния x от поверхности образца, может быть экстраполирована полиномом третьей степени

$$D_e(x, E) = a_0(E) + a_1(E) \cdot y(x, E) + a_2(E) \cdot y(x, E)^2 + a_3(E) \cdot y(x, E)^3, \quad (2.9)$$

с коэффициентами полинома $a_0(E) = 0,54 \frac{E}{R(E)}$, $a_1(E) = 5,6 \frac{E}{R(E)}$,

$a_2(E) = -11,2 \frac{E}{R(E)}$, $a_3(E) = 5,12 \frac{E}{R(E)}$, где $y(x, E) = \frac{x}{R(E)}$ – нормализованная по глубине проникновения электронов координата [252]. Рассчитанные по (2.9) профили $D_e(x, E)$ выделения энергии электронами в твердом аргоне представлены на рис. 2.16.

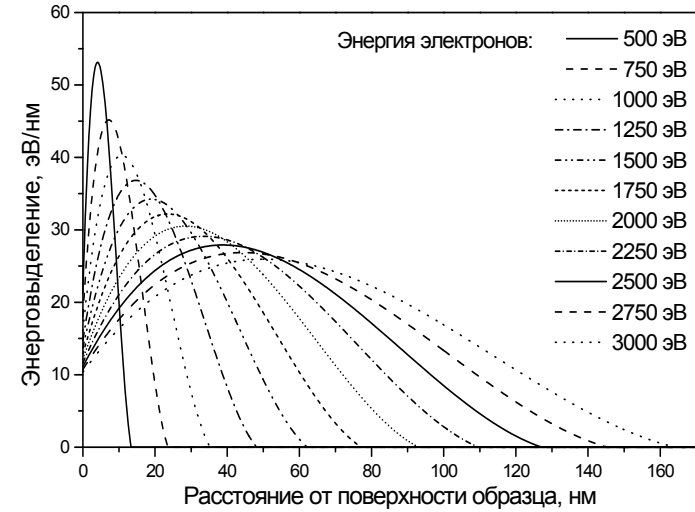


Рисунок 2.16 – Кривые энерговыведения электронов $D_e(x, E)$ в твердом аргоне

Спектральная и электронно-регистрирующая аппаратура. Регистрация катодо- и термоллюминесценции в области энергий 5–18 эВ осуществлялась с помощью модернизированного вакуумного монохроматора ВМР-2. Использовалась алюминиевая дифракционная решётка с радиусом кривизны 1 м и числом штрихов 600 штрихов/мм. Рабочая область монохроматора: 50–300 нм, обратная линейная дисперсия: 1,66 нм/мм. В монохроматоре полностью была заменена система вакуумной откачки на безмаслянную, была установлена система автоматического сканирования и записи спектров.

В качестве приемника использовался ФЭУ-142 с окном из MgF_2 . Импульсы ФЭУ, усиленные модифицированным зарядочувствительным

предусилителем блока БАП-5 амплитудного анализатора АИ-1024, поступали в крейт КАМАК в двухуровневый интегрально-дифференциальный дискриминатор типа 1202 "Single Channel Analyzer", который селектировал помехи и преобразовывал импульсы с ФЭУ в стандартные (ТТЛ) прямоугольные импульсы длительностью 0,5 мкс. Затем сигнал поступал на 24-х разрядный двоичный счетчик типа 420а "Preset Scaler" и через шину крейта КАМАК и контроллер обрабатывался компьютером.

Сканирование спектра осуществлялось шаговым двигателем ШД300/300 с блоком управления МУЩД. Через аналоговый мультиплексор типа 752 аналоговые сигналы с термодатчиков криостата, электронной пушки, вакуумных детекторов поступали на 14-разрядный аналого-цифровой преобразователь АЦП-14.

Выбор и управление режимами работы установки – запись спектров катодолюминесценции, в том числе и в режиме накопления сигнала, термолюминесценции, запись дозовых кривых – производились с помощью разработанной специально для данной установки компьютерной программы. Электронно-регистрирующая аппаратура позволяла регистрировать световые потоки 10^{-18} Вт, что позволило выполнять измерения с разрешением $1,5-3,2 \cdot 10^{-3}$. Длины волн определялись с точностью $\pm 0,03$ нм. Погрешность в определении интенсивностей составляла 5–7%, а при измерении слабых эмиссий 10–15%.

2.3. ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Термоактивационная спектроскопия активно используется при изучении локализованных состояний в кристаллах [39]. В ходе облучения кристалла каким-либо видом ионизирующего излучения с энергиями большими ширины запрещённой зоны $h\nu_0 > E_g = E_C - E_V$ (рис. 2.17) происходит образование электрон-дырочных пар (процесс 1) в зоне проводимости (E_C – энергетическое положение "дна" зоны проводимости) и валентной зоне (E_V – энергетическое положение "потолка" валентной зоны), соответственно. Образовавшиеся электроны и дырки мигрируют по кристаллу и захватываются ловушками (локализуются) (процессы 2 и 3),

что приводит к появлению в решётке стабильных заряженных центров, которые существуют в кристалле и после прекращения облучения.

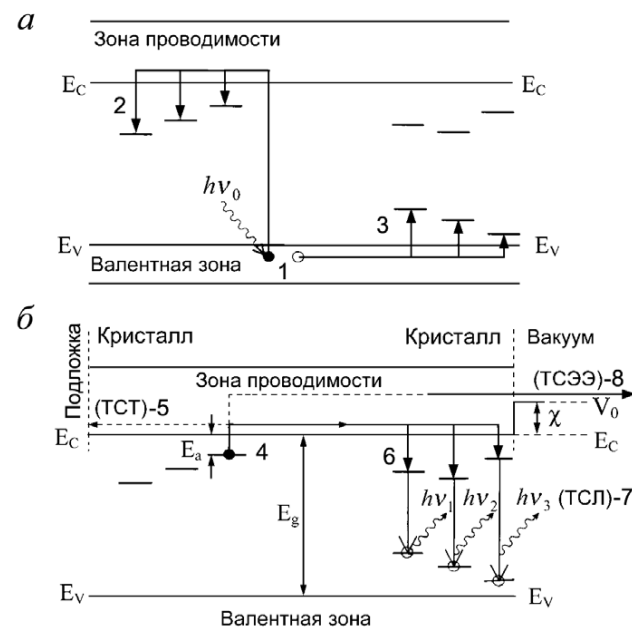


Рисунок 2.17 – Схема термостимулированных процессов в диэлектриках: а – облучение, б – нагрев

В криокристаллах инертных элементов подвижность дырок на пять порядков ниже подвижности электронов (табл. 1.2) и поэтому основными подвижными носителями заряда являются электроны.

Нагрев образца приводит к высвобождению электронов из ловушек (процесс 4) в зону проводимости. Температура, при которой происходит выход электронов из ловушек, зависит от энергии активации (глубины) ловушки E_a . В дальнейшем возможны три сценария. Во-первых, электрон может рекомбинировать с локализованными дырками, образуя возбужденные состояния локальных центров (процесс 6), излучательный распад которых $h\nu_1$, $h\nu_2$, $h\nu_3$ формирует термостимулированную люминесценцию (ТСЛ) или просто термолюминесценцию (процесс 7 на рис. 2.17).

Во вторых, если энергия электронов в зоне проводимости превышает работу выхода χ ($V_0 = E_g + \chi$ – энергетическое положение вакуумного уровня электрона), электроны могут покинуть кристалл через его поверхность, создавая термостимулированную экзoeлектронную эмиссию (ТСЭЭ) (процесс 8 на рис. 2.17) [200].

И, наконец, если приложить разность потенциалов между образцом и металлической подложкой, электроны, перемещаясь по кристаллу, могут достигнуть подложки, что может быть зарегистрировано, как термостимулированный ток (ТСТ) (процесс 5). Эта упрощенная схема может быть значительно усложнена, если в ходе движения электрона по кристаллу происходит его перезахват на ловушках разного типа.

Для описания термостимулированных процессов, воспользуемся феноменологической моделью [253], при этом рассмотрим простейший случай, в котором отсутствуют процессы 5 и 8, а процесс 6 происходит безбарьерно. В этом случае поведение электрона описывается следующей системой кинетических уравнений

$$\begin{aligned}\frac{dn}{dt} &= -n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) + n_c \cdot (N - n) \cdot A_{recap}, \\ \frac{dn_c}{dt} &= n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) - n_c \cdot (N - n) \cdot A_{recomb}, \\ I_{TL} &= -\frac{dn_h}{dt} = n_c \cdot n_h \cdot A_{recomb},\end{aligned}\quad (2.10)$$

где n – концентрация электронов (м^{-3}), захваченных на ловушках данного типа, n_c – концентрация электронов в зоне проводимости (м^{-3}), n_h – концентрация дырок, локализованных на люминесцирующих центрах (м^{-3}), N – концентрация электронных ловушек (м^{-3}), A_{recap} – скорость перезахвата электрона ловушками других типов ($\text{м}^3/\text{с}$), A_{recomb} – скорость рекомбинации электронов и дырок на люминесцирующем центре ($\text{м}^3/\text{с}$), I_{TL} – величина, пропорциональная количеству квантов света, излученных в процессе 7 на рис. 2.17 ($\text{м}^{-3}/\text{с}$).

Обычно полагают, что термолюминесценция происходит в квазистационарных условиях $\left|\frac{dn_c}{dt}\right| \ll \left|\frac{dn}{dt}\right|, \left|\frac{dn_h}{dt}\right|$ и $n_c \ll n, n_h$, откуда следует $\frac{dn}{dt} \approx \frac{dn_h}{dt}$. Условие нейтральности образца: $n_c + n = n_h$ в условиях $n_c \ll n, n_h$ сводится к равенству $n = n_h$. С учетом этих условий соотношения (2.10) приводятся к виду

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = \frac{n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}{1 + \frac{(N - n) \cdot A_{recap}}{n \cdot A_{recomb}}}.\quad (2.11)$$

Если вероятности перезахвата и рекомбинации одинаковы ($A_{recap} = A_{recomb}$), то мы получаем кинетический процесс второго порядка (модель Garlick-Gibson [254])

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^2}{N} \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right).\quad (2.12)$$

Если же не принимать во внимание перезахват электронов ($A_{recap} = 0$), то мы получим кинетику первого порядка (модель Randall-Wilkins [255])

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right).\quad (2.13)$$

В общем случае показатель степени при n , который определяет порядок кинетического уравнения, лежит в диапазоне $1 < i < 2$ [47]

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = n^i \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right).\quad (2.14)$$

Интенсивные экспериментальные и теоретические исследования термостимулированных процессов в различных системах показали универсальность описания процесса термовысвечивания кинетикой первого порядка [256] в случае, когда $n \ll N$. При этом, если используется линейный по времени t способ нагрева образца с постоянной скоростью нагрева β (К/с), то уравнение (2.13) имеет решение

$$I(T) = n_0 \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \cdot \exp\left[-\left(\frac{s}{\beta}\right) \cdot \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT'}\right) dT'\right], \quad (2.15)$$

где T_0 и n_0 – начальные температура и концентрация захваченных электронов. Термолюминесценция криокристаллов регистрировалась после окончания цикла возбуждения образца фотонами или электронами, в ходе которого заполнялись электронные ловушки, с помощью контролируемого нагрева образца и термоактивации ловушек.

2.4. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕСОРБЦИИ

Десорбция нейтральных и ионизированных атомов и молекулярных фрагментов при селективном фотовозбуждении K -оболочек атомов исследовалась на установке разработанной в Институте физики твердого тела E20 Технического университета Мюнхена. Профессор Peter Feulner и его аспирант Ralf Romberg завершили создание установки, которая позволяет регистрировать спектры фотостимулированного выхода десорбции частиц (нейтралей и ионов) с помощью масс-спектрометрического оборудования и спектры фотоэлектронной эмиссии в диапазоне энергий возбуждающих фотонов 50–1500 эВ из эпитаксиальных молекулярных пленок выращенных из газовой фазы на монокристаллической металлической подложке гелиевого криостата [70]. Базовый блок установки представляет собой сверхвысоковакуумный (Ultra-High Vacuum) UHV-комплекс (рис. 2.18), позволяющий в процессе эксперимента изменять взаимную ориентацию гелиевого криостата с образцом и корпуса экспериментальной камеры с

установленными на ней детекторами частиц относительно луча синхротрона, сохраняя при этом рабочий вакуум в установке $\sim 3 \cdot 10^{-11}$ мбар. В качестве источника монохроматического излучения использовался ондуляторный XUV-канал (eXtreme Ultra-Violet) синхротронного излучения BW-3 накопительного кольца DORIS-III Гамбургской синхротронной лаборатории HASYLAB Международного синхротронного центра DESY (Германия). Канал оборудован двумя сменными ондуляторами, перекрывающими диапазон энергий 15–2000 эВ, и монохроматором скользящего падения SX-300 фирмы Zeiss, обеспечивающими поток фотонов $\sim 3 \cdot 10^{12}$ фотонов/с и энергетическое разрешение $\Delta E = 150$ мэВ для диапазона 500 эВ при токе электронов 100 мА в накопительном кольце.

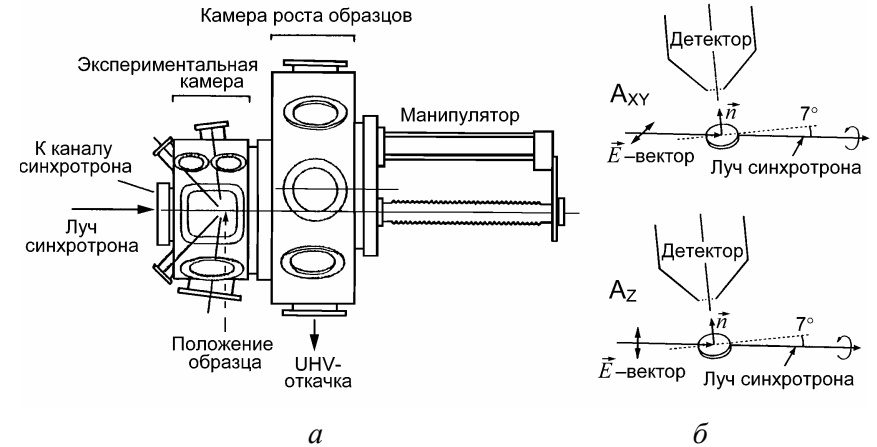


Рисунок 2.18 – Установка для исследования фотостимулированной десорбции криокристаллов: *а* – схема базового модуля, *б* – расположение детектора частиц и образца относительно синхротронного луча в A_{XY} и A_Z поляризациях

Методика приготовления образцов. Выращивание образцов производилось в камере роста образцов (рис. 2.18). Молекулярные пленки выращивались из газовой фазы путем конденсации на охлажденной металлической подложке гелиевого криостата. Перед выращиванием образцов монокристаллическая Ru(001) подложка очищалась в вакууме пучком

ионов аргона, нагреванием до $T=1450$ К в атмосфере $p=10^{-4}$ Па кислорода и отжигом до $T=1570$ К. Чистота поверхности подложки контролировалась методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy) и спектроскопии тонкой структуры вблизи края рентгеновского поглощения (NEXAFS – Near Edge X-ray Absorption Fine Structure). В экспериментах по исследованию молекулярных адсорбатов на медной подложке, эпитаксиальная ориентированная (111) пленка меди выращивалась на поверхности рутения из паров меди, расплавленной в вольфрамовом тигле.

Для получения монослойных, двухслойных и многослойных криогенных пленок молекулярных газов использовался микрокапиллярный дозатор [232], что позволяло с высокой точностью воспроизводить условия роста и многократно выращивать различные пленки необходимой толщины в ходе одного эксперимента.

Поворот криостата для перемещения образца между устройствами для выращивания и контроля качества адсорбатов, горизонтальное перемещение криостата между камерой для выращивания образцов и экспериментальной камерой, а также вращение подложки с образцом вокруг оптической оси синхротронного канала (при проведении измерений с использованием линейной поляризации синхротронного пучка) производились с помощью механического манипулятора (рис. 2.18).

Методика поляризационных масс-спектроскопических измерений. Синхротронное излучение плоскополяризовано в плоскости накопительного кольца (горизонтально). В монослоях оксида углерода II (угарного газа CO) и азота (N₂) на металлических подложках молекулы ориентированы перпендикулярно поверхности подложки. Поэтому, ориентируя подложку перпендикулярно электрическому вектору \vec{E} или располагая ее так, чтобы \vec{E} -вектор лежал в плоскости подложки, можно селективно возбуждать молекулярные связи, ориентированные вдоль оси молекулы или перпендикулярные ей. В данной установке использовалось скользящее падение луча синхротрона под углом 7° к плоскости подложки (рис. 2.18). Таким образом, поворачивая криостат с образцом вдоль оптической оси канала можно было ориентировать \vec{E} -вектор целиком в плос-

кости подложки (A_{xy}-поляризация) или практически нормально (под углом 83°) к плоскости подложки (A_z-поляризация) (рис. 2.18(б)).

Химическая связь двухатомных молекул с металлом образуется вследствие взаимодействия *d*-электронов металла с π -орбиталями молекулы, в то время как взаимодействие с σ -орбиталями носит отталкивательный характер [233]. π -Орбитали ориентированы параллельно плоскости подложки (рис. 2.19(а)), и для их возбуждения использовалась A_{xy}-поляризация. σ -Орбитали преимущественно возбуждались в A_z-поляризации.

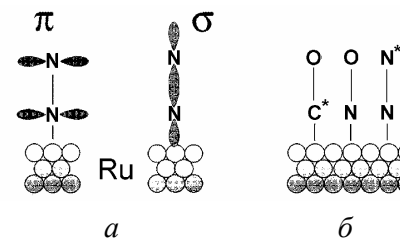


Рисунок 2.19 – Ориентация молекулярных орбиталей: а – ориентация π и σ орбиталей относительно плоскости подложки на примере системы N₂/Ru; б – Z+1 аналогия при возбуждении K-оболочек для CO и N₂

Релаксацию финальных электронных состояний в результате ионизации K-оболочки атома удобно рассматривать в усредненном поле атомного остатка, заряд которого на единицу больше – так называемое Z+1 приближение или приближение эквивалентных атомных остатков (ECA – Equivalent Core Approximation). В этой модели трехатомные системы O–C*–Ru, O–N–Ru и N*–N–Ru имеют сходный набор финальных электронных состояний (рис. 2.19(б)), что определяет подобие получаемых спектров при возбуждении внутреннего атома углерода в системе O–C*–Ru или внешнего атома азота в системе N*–N–Ru. Таким методом можно контролировать селективность возбуждения внутреннего или внешнего атома в гомоядерной молекуле N₂, адсорбированной на рутении.

Диссоциация молекул, адсорбированных на металлической подложке, сопровождается эффективным и быстрым ($\tau < 1$ фс) переносом заряда

между конечным диссоциирующим состоянием молекулы и металлом, что приводит к тому, что в десорбции доминируют нейтральные фрагменты, в то время как доля ионов чрезвычайно мала [4]. В то же время масс-спектрометрические методики предназначены прежде всего для детектирование ионизированных молекулярных фрагментов.

Для детектирования выхода нейтральных молекулярных фрагментов из криокристаллов был разработан и изготовлен криогенный квадрупольный масс-спектрометр (рис. 2.20) [122].

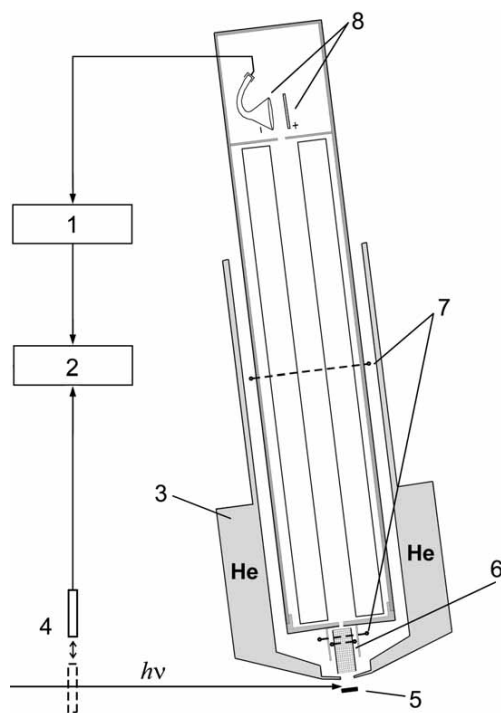


Рисунок 2.20 – Схема квадрупольного масс-спектрометрического криодетектора нейтралей и ионов: 1 – усилитель; 2 – синхронный детектор; 3 – криостат; 4 – модулятор; 5 – образец; 6 – ионизатор; 7 – титановые сублиматоры; 8 – электростатическое зеркало и детектор частиц открытого типа

Масс спектрометр был оборудован гелиевым криостатом (3 на рис. 2.20), который обеспечивал высокий вакуум в ионизаторе 6 – менее чем 10^{-14} мбар для всех газов, кроме гелия и водорода – что существенно увеличило отношение сигнал-шум при регистрации слабых сигналов. Для отстройки от фонового сигнала при регистрации выхода атомов водорода

были использованы титановые сублиматоры 7. Детектор располагался над подложкой с образцом 5 так, чтобы ось квадрупольного конденсатора масс-спектрометра была перпендикулярна плоскости подложки. Десорбируемые нейтральные фрагменты ионизовались в ионизаторе 6 электронами и втягивались в квадрупольный масс-анализатор.

Разделение ионов по массам осуществлялось в поперечном электрическом поле с гиперболическим распределением потенциала, которое создавалось квадрупольным конденсатором, между двумя парами стержней которого были приложены постоянное и переменное $U = U_0 \cos \omega t$ напряжения. При фиксированных значениях ω и U_0 только у ионов с фиксированным значением $\frac{m}{e}$ амплитуда колебаний в направлении, перпендикулярном оси анализатора, не превышала расстояния между стержнями.

Ионы, масса которых удовлетворяла условию

$$m = a \frac{U_0}{\omega^2}, \quad (2.16)$$

за счет начальной скорости проходили через квадрупольный конденсатор и регистрировались системой регистрации (рис. 2.20 (8)). (Здесь a – постоянная определяемая деталями конструкции конкретного прибора).

Электростатическое зеркало направляло поток ионов в одноканальный электронный умножитель с непрерывным динодом. Схема с электростатическим зеркалом использовалась для того, чтобы избежать попадания на детектор ВУФ-фотонов. Для увеличения отношения сигнал-шум использовались механический модулятор пучка фотонов (рис. 2.20 (4)) и схема синхронного детектирования (рис. 2.20 (2)). Это же оборудование при выключенном ионизаторе могло быть использовано для детектирования ионизированных фрагментов молекул.

Кроме криогенного квадрупольного масс-спектрометра установка была оборудована времяпролетным энергоанализатором электронов (рис. 2.21 (2)), полусферическим электронным энергоанализатором CLAM

100 фирмы Vacuum Generators (рис. 2.21 (4)), и детектором быстрых электронов (рис. 2.21 (1)) [70].

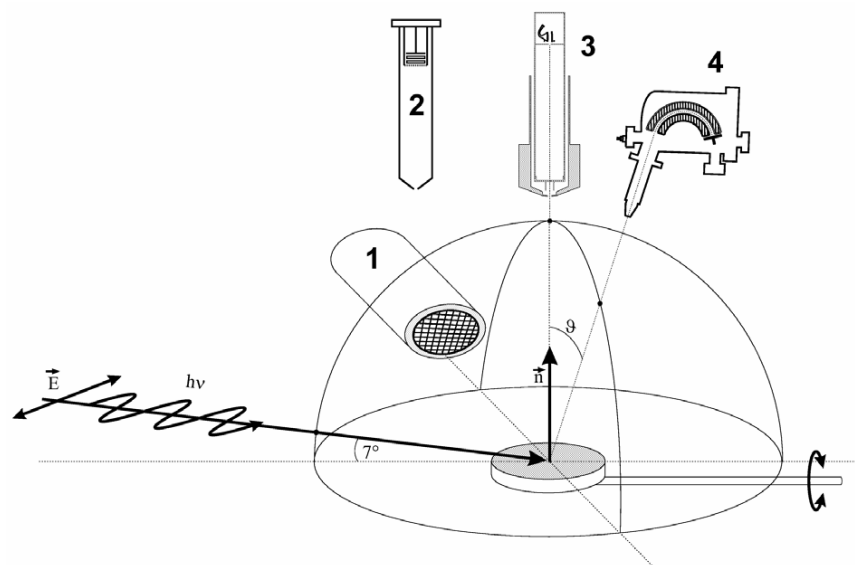


Рисунок 2.21 – Схема расположения детекторов, подложки с образцом и синхротронного пучка при проведении измерений в $A_{\chi\chi}$ -поляризации: 1 – детектор быстрых электронов; 2 – времяпролетный энергоанализатор; 3 – криогенный квадрупольный масс-спектрометр (рис. 2.20); 4 – полусферический электронный энергоанализатор

С помощью детектора быстрых электронов, на сетку которого подавался задерживающий потенциал 350 В, записывались спектры парциального выхода (ПВ) электронов (ПВ-спектры). При этом регистрировались только быстрые электроны, эмитированные образцом вследствие ионизации K -оболочек атомов, и не учитывались медленные – эмитированные валентными оболочками в электронных релаксационных каскадах. Поэтому в диапазонах энергий фотовозбуждения K -оболочек атомов, стимулирующих десорбцию, ПВ-спектры электронов фактически представляли собой спектры фотопоглощения.

Детектор быстрых электронов устанавливался в скользящей геометрии для увеличения интенсивности регистрируемого сигнала, и измерение ПВ-спектров проводилось одновременно с регистрацией спектров выхода нейтралей или ионов, что обеспечивало возможность количественного сопоставления ФСД-спектров выхода десорбции различных фрагментов.

Десорбция приводит к деградации молекулярной пленки. Особенно сильно фотостимулированная десорбция разрушает мономолекулярные пленки. Для уменьшения влияния деградации образца на интенсивность регистрируемых спектров была использована система двухкоординатного сканирования подложки для того, чтобы в каждый момент времени синхротронный луч попадал на "свежий" участок образца.

2.5. ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИЯ И ТЕРМОАКТИВАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИОННЫХ ЦЕНТРОВ

Для проведения спектроскопических исследований ионных центров, матрично-изолированных в объеме криокристалла, была использована установка на базе фурье-спектрометра BRUKER IFS 120 HR (рис. 2.22) Института физической и теоретической химии химического факультета Технического университета Мюнхена.

Фурье-спектрометр BRUKER IFS 120 HR создан по принципу интерферометра Майкельсона и состоит из делителя пучка, одного неподвижного и одного движущегося зеркала и набора детекторов для различных спектральных диапазонов, которые фиксировали интенсивность сигнала в зависимости от положения движущегося зеркала.

Система поворотных зеркал во внешней камере позволяла выбрать либо излучение от встроенного источника света, либо излучение от одной из трех экспериментальных камер, оборудованных криостатами замкнутого цикла (RMC (4.2 K), APD (11 K), Leybold RGD 580 (6,5 K)), присоединенных к фурье-спектрометру (рис. 2.23).

В приборе свет расщеплялся на два пучка одинаковой интенсивности, которые интерферировали между собой, и детектор измерял интенсивность $I(x)$ интерференционного сигнала как функцию оптической

разности хода между двумя зеркалами. Положение подвижного зеркала измерялось интерферометрически с помощью излучения гелий-неонового лазера со стабилизированной частотой, коаксиального исследуемому световому пучку. Исследуемый сигнал записывался с 16-битным разрешением каждый раз, когда достигался интерференционный минимум для опорного лазерного пучка.

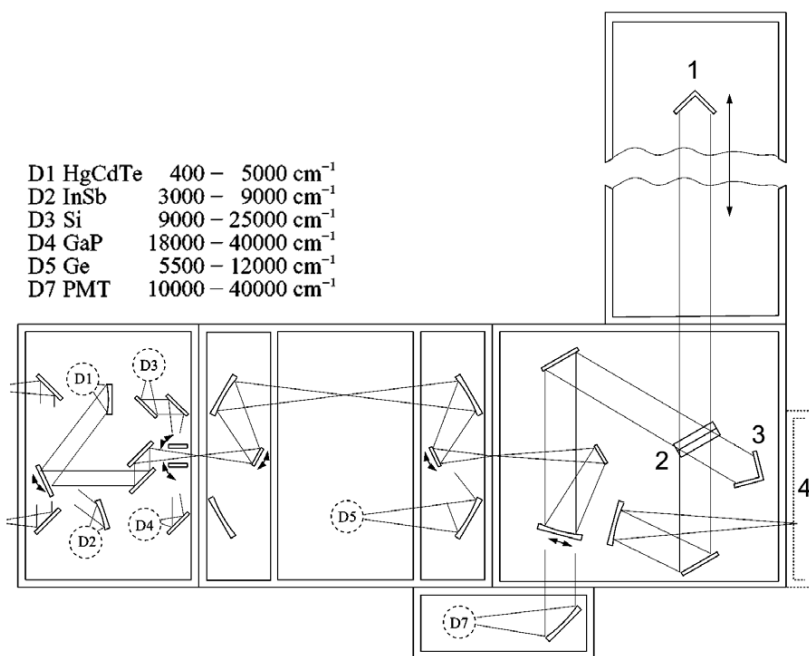


Рисунок 2.22 – Оптическая схема фурье-спектрометра BRUKER IFS 120 HR: 1 – подвижное зеркало; 2 – делитель луча; 3 – неподвижное зеркало; 4 – экспериментальная камера, более подробно представлена на рис. 2.23; D1–D7 шесть встроенных детекторов, материал детектора и спектральный диапазон указаны в верхнем левом углу схемы

Полученная таким образом интерферограмма с помощью преобразования Фурье конвертировалась в спектр $S(\nu)$ в диапазоне от 0 до частоты гелий-неонового лазера $\nu_{\text{HeNe}} = 15797,989 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 632,9 \text{ нм}$)

$$S\left(k \frac{1}{N \cdot \Delta x}\right) = \sum_{n=0}^{N-1} I(N \cdot \Delta x) \exp\left(2\pi i \frac{nk}{N}\right). \quad (2.17)$$

Для проведения измерений в ультрафиолете частота опорного сигнала удваивается (или учетверяется) электронной схемой. Разрешение спектрометра определяется максимальной оптической разностью хода ΔL двух интерферирующих лучей [257]. При $\Delta L = 6 \text{ м}$ данный спектрометр обеспечивал разрешение $\frac{1}{\Delta L} = \Delta \nu = 0,0016 \text{ см}^{-1}$.

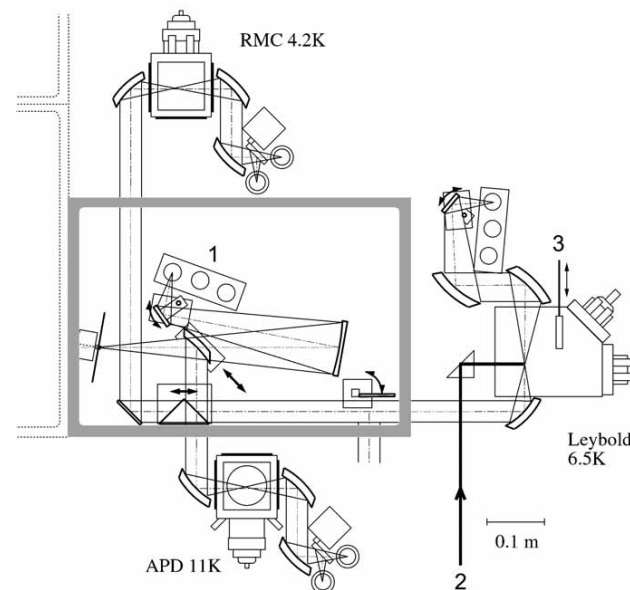


Рисунок 2.23 – Оптическая схема (вид сверху) экспериментальной камеры с присоединенными тремя оптическими криостатами замкнутого типа RMC (4.2 K), Leybold (6.5 K), APD (11 K): 1 – встроенный источник света; 2 – ввод лазерного луча для проведения измерений лазерно-индуцированной флуоресценции; 3 – подвижный цилиндр Фарадея для измерения эмиссии электронов

Преимущества фурье-спектрометров, по существу, вытекают из двух основных понятий, известных как "выигрыши" Фелжета и Жакино [257].

Входная апертура фурье-спектрометра не ограничивает разрешение, что позволяет использовать большие телесные углы и существенно повышает светосилу фурье-спектрометров по сравнению с, например, традиционными щелевыми монохроматорами (выигрыш Жакино). Кроме того, в фурье-спектрометре за каждый малый интервал времени сканирования получается информация сразу обо всем спектральном диапазоне, в то время как в обычном дифракционном спектрометре за то же время получается информация только об узком спектральном интервале, который попадает на выходную щель прибора. Каждая точка интерферограммы содержит $N = \nu_{\text{HeNe}} / \Delta \nu$ спектральных элементов. Фелжет показал, что отношение сигнал/шум для интерферометров в \sqrt{N} раз больше, чем аналогичный параметр для дифракционных приборов.

Исследуемые образцы выращивались из газовой фазы путем конденсации газовой смеси на охлажденной подложке одного из гелиевых криостатов (рис. 2.19). Для исследования спектров ионных центров XeAr в матрице Ne использовалась смесь Xe:Ar:Ne (1:1:300), чистота газов была у Ne и Ar 99,9990%, у Xe 99,998%.

Для роста объемных, оптически прозрачных совершенных образцов использовалась методика импульсного послойного выращивания с использованием ячейки со сверхзвуковым соплом (рис. 2.24), которая хорошо зарекомендовала себя в экспериментах по спектроскопическому исследованию нейтральных и ионных матрично-изолированных фрагментов [258].

Экспериментальная камера и газовая система прогревались и прокачивались перед экспериментом до вакуума $6 \cdot 10^{-8}$ мбар. Необходимая газовая смесь пропусклась через разрядник, между электродами которого прикладывалось напряжение порядка 1500 В. Ионный состав газовой струи после разрядника контролировался квадрупольным масс-спектрометром, чтобы избежать конденсации заряженных кластеров. В результате каждого импульса толщина образца увеличивалась на 20 монослоев, что соответствовало конденсации 50 миллимолей газа. При таком режиме осаждения за 20 минут формировался образец толщиной 10 мкм. Чтобы ослабить процесс нейтрализации ионов на стенках эксперимен-

тальной камеры, выбирался режим, при котором высокое напряжение на электродах разрядника подавалось за 1 мкс до подачи газовой смеси через сверхзвуковое сопло импульсного вентиля.

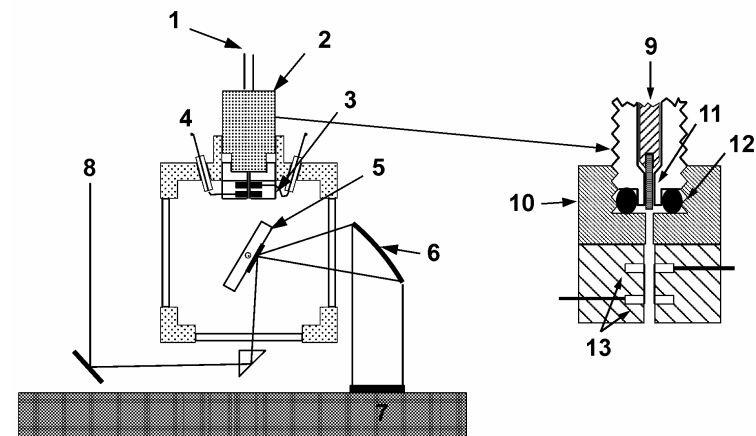


Рисунок 2.24 – Схема импульсной ячейки для выращивания образцов из газовой фазы: 1 – газовая смесь; 2 – импульсный вентиль; 3 – электроды разрядника; 4 – гермовводы высокого напряжения; 5 – охлаждаемая подложка криостата; 6 – зеркало; 7 – фурье-спектрометр; 8 – лазерный луч; 9 – запирающий шток импульсного вентиля; 10 – корпус камеры; 11 – фторопластовый уплотняющий цилиндр; 12 – торцевая прокладка; 13 – фторопластовый разрядник с электродами

Для предотвращения рекомбинации ионов в образце температура осаждения поддерживалась на уровне $T_d^{\text{Ne}} = 7 \text{ K}$, $T_d^{\text{Ar}} = 9 \text{ K}$, $T_d^{\text{Kr}} = 15 \text{ K}$, $T_d^{\text{Xe}} = 20 \text{ K}$, ниже температуры активации электронных ловушек в соответствующем кристалле. После окончания роста образца подложка с образцом поворачивалась так, чтобы максимально использовать входную апертуру фурье-спектрометра.

Наличие примесей остаточных газов контролировалось по спектрам поглощения. Следующие характеристические полосы поглощения были использованы для матрицы неона: $\text{H}_2\text{O} - 1631 \text{ см}^{-1}$, $\text{CO}_2 - 2338,7 \text{ см}^{-1}$, $\text{CO} - 2140,9 \text{ см}^{-1}$. Концентрация примесей во всех случаях была ниже 10^{-4} .

Спектры лазерно-индуцированной флюоресценции и спектры возбуждения люминесценции измерялись с использованием Ti-Sapphire-перестраиваемого лазера с накачкой аргоновым ионным лазером Innova 200 фирмы Coherent (рис. 2.25).

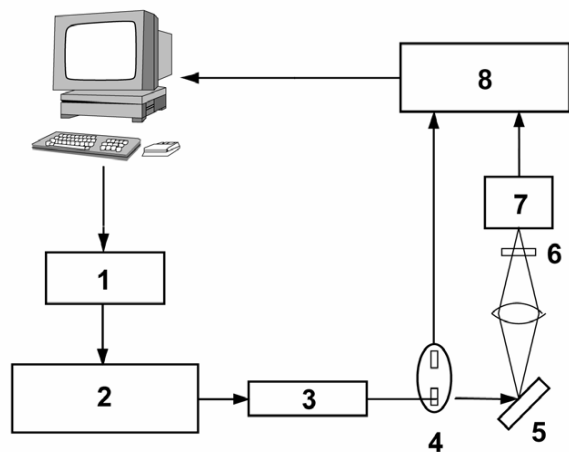


Рисунок 2.25 – Схема измерения спектров лазерного возбуждения люминесценции: 1 – шаговый двигатель; 2 – перестраиваемый лазер; 3 – стабилизатор; 4 – прерыватель; 5 – образец; 6 – фильтр; 7 – детектор; 8 – схема синхронного детектирования

Управляющие импульсы с компьютера поступали на шаговый двигатель 1, который управлял перестраиваемым лазером 2. Луч лазера, интенсивность которого поддерживалась постоянной стабилизатором 3, через прерыватель 4 попадал на образец 5. Люминесценция образца через фильтр 6 регистрировалась детектором 7. Схема синхронного детектирования 8, используя сигналы с детектора и прерывателя, выделяла и усиливала полезный сигнал, который накапливался компьютером.

При разрешении $0,5 \text{ см}^{-1}$ использовалось время накопления сигнала 1000 с. Спектр возбуждения люминесценции записывался путем регистрации интегральной интенсивности полосы лазерно-индуцированной флюоресценции с помощью GaAs-оптического фильтра (край полосы пропускания 1,376 эВ) и Ge-детектора, охлаждаемого жидким азотом.

Конструкция установки позволяла также измерять спектры термостимулированной люминесценции и, используя подвижный цилиндр Фарадея (рис. 2.19), спектры термостимулированной электронной эмиссии.

Схемы экспериментов для исследований ионных центров криокристаллов методами термостимулированной и фотоактивационной спектроскопии на базе 2-х ступенчатого гелиевого оптического криостата замкнутого цикла Leybold RGD 580 представлены на рисунках 2.26 и 2.27.

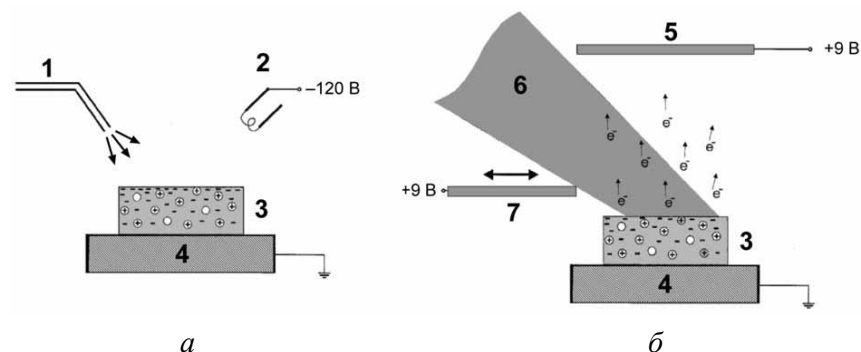


Рисунок 2.26 – Схема эксперимента по термо- и фотоактивационной спектроскопии ионных центров в криокристаллах: а – приготовление образцов: 1 – трубка напуска газа, 2 – вольфрамовый катод, 3 – образец, 4 – подложка криостата; б – схема расположения элементов установки в ходе измерений: 5 – дополнительный измерительный электрод, 6 – лазерный луч, 7 – подвижный цилиндр Фарадея

Образцы толщиной 40 мкм выращивались из газовой фазы на анодированной серебром медной подложке этого криостата (рис. 2.26(а)). Скорость осаждения выдерживалась 10^{-2} мкмоль/с. Перед каждым экспериментом система напуска газа прогревалась до 500 К и откачивалась до $6 \cdot 10^{-8}$ мбар. Наличие примесей остаточных газов контролировалось с помощью масс-спектрометра и измерением спектров инфракрасного поглощения.

Для создания ионов использовался пучок электронов, излучаемый вольфрамовым катодом (рис. 2.26(а) (2) и рис. 2.27 (2)). Выращивание образцов, содержащих матрично-изолированные ионные центры, проводилось двумя способами:

- 1) осаждением образцов из струи газа, облучаемой пучком электронов с энергиями 120 эВ при плотности тока пучка $30 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$, или
- 2) облучением уже выращенного образца пучком электронов с энергиями 500 эВ при плотности тока пучка $0,1 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$.

Для исключения рекомбинации ионных центров температура осаждения в первом способе и температура облучения образца во втором способе поддерживалась ниже 8 К.

Нагрев образцов для проведения измерений термостимулированной люминесценции и термостимулированной экзоэлектронной эмиссии проводился с помощью программируемого контроллера температуры с постоянной скоростью 3,2 К/мин. Общий выход термолюминесценции регистрировался фотоэлектронным умножителем сенсибилизированным салицилатом натрия.

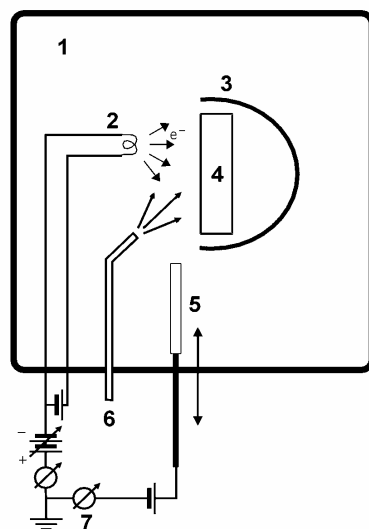


Рисунок 2.27 – Схема измерения термостимулированной экзоэлектронной эмиссии: 1 – камера, 2 – вольфрамовый катод, 3 – криогенный экран, 4 – подложка криостата, 5 – подвижный цилиндр Фарадея, 6 – трубка напуска газа, 7 – усилитель

Эмиссия электронов регистрировалась подвижным цилиндром Фарадея (рис. 2.27) покрытым изнутри пленкой золота, на который подавался положительный потенциал +9 В относительно заземленной подложки

криостата. Цилиндр Фарадея во время измерений располагался на расстоянии 5 мм от поверхности образца. Ток экзоэлектронов усиливался усилителем FEMTO DLPCA 100, порог чувствительности которого находился в диапазоне 100 фА. Фотостимулированная электронная эмиссия исследовалась при температуре 7 К (рис. 2.26). Образцы облучались пучком лазера Coherent 899 с энергией 2,76 эВ, с использованием красителя Stilbene 3. Для накачки использовался аргоновый ионный лазер Innova 200 фирмы Coherent. Лазерное излучение вводилось в экспериментальную камеру с помощью световода. Мощность облучения не превышала 20 мВт. Эмиссия электронов детектировалась дополнительным электродом 5 (рис. 2.26(б)).

Главной проблемой при детектировании тока электронов цилиндром Фарадея является невозможность разделить вклад в общий ток экзоэлектронов, эмитированных образцом, и фотоэлектронов из конструктивных элементов экспериментальной камеры и детектора, эмиссия которых индуцируется ВУФ-фотонами термолюминесценции образца. Так, например, фотоны, испускаемые криокристаллами аргона в результате термостимулированной излучательной рекомбинации электрон-дырочных пар, имеют энергию порядка 10 эВ ($E_g^{\text{Ar}} = 14,16 \text{ эВ}$ (табл. 1.2)), что более чем вдвое превышает работу выхода металлов, полупроводников и изоляторов ($h\nu_0^{\text{Fe}} = 4,31 \text{ эВ}$, $h\nu_0^{\text{Si}} = 5,1 \text{ эВ}$, $h\nu_0^{\text{CsI}} = 6,4 \text{ эВ}$ [259–261]). Наличие ВУФ-фотонов термолюминесценции однозначно детектируется использованием ФЭУ закрытого типа (например, в установке на рис. 2.11 использовался ФЭУ-142 с окном из MgF_2). А детектирование тока экзоэлектронов без специальной электромагнитной системы пространственного разделения тока экзоэлектронов, тока фотонов с образца, и тока фотоэлектронов с деталей криостата и экспериментальной камеры не позволяет однозначно интерпретировать результаты измерений [200]. Эта проблема была одной из основных причин сворачивания исследований электронных возбуждений в атомарных криокристаллах методами фотоэлектронной спектроскопии [7].

ГЛАВА 3

КАНАЛЫ РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

Радиационно-индуцированная модификация кристалла, элементарным актом которой является разрыв межатомной связи в кристаллической решётке вследствие облучения кристалла потоком частиц, может быть стимулирована как баллистическим ударом, при котором кинетическая энергия налетающей частицы частично передается атому, покидающему узел кристаллической решётки, так и созданием электронных возбуждений в кристалле, которые переносят энергию к необходимому участку образца. Мы не будем рассматривать процессы первого типа. Предметом настоящей работы являются процессы и явления, стимулированные возбуждением электронной подсистемы кристалла пучками частиц с энергиями ниже порога, необходимого для ударного создания нарушений кристаллической структуры. В этом смысле все излагаемые в данной работе элементарные неупругие процессы являются *подпороговыми*. Для реализации в кристаллической решётке стимулированных возбуждением электронной подсистемы элементарных процессов, сопровождающихся разрывом межатомной связи, необходимым условием является локализация электронных возбуждений.

Энергетическая релаксация в криокристаллах инертных элементов сопровождается созданием различных автолокализованных и локализованных возбужденных центров, что дает в руки экспериментатора большой набор разнообразных средств селективного воздействия на определенные атомы и группы атомов в объёме и на поверхности образца. Однако, для результативного исследования тех специфических неупругих

процессов смещений атомов, которые стимулировались локализацией электронных возбуждений, необходимо прежде было изучить разнообразные каналы релаксации электронных возбуждений, приводящие к их локализации.

Третья глава посвящена изложению тех существенных аспектов исследования процессов формирования, энергетической релаксации и локализации (или захвата) электронов, дырок и экситонов в атомарных криокристаллах, изучение которых не было проведено до начала данной работы.

3.1. РЕЛАКСАЦИЯ ДЫРОК

Как отмечалось выше (см. п. 1.5) к 1995 году накопилось достаточно косвенных данных о подобии полос H в люминесценции атомарных криокристаллов (рис. 2.8) третьим молекулярным континуумам (рис. 1.17) в излучении плотных инертных газов, которые в то время объяснялись излучательным распадом двукратных молекулярных ионов R_2^{++} [193].

Первое целенаправленное исследование природы H -полосы было проведено в 1995 году с использованием селективного фотовозбуждения синхротронным пучком, результаты которого были опубликованы в работе [97]. Зарегистрированные при $T = 10$ К спектры фотолюминесценции и фотовозбуждения полос H и M криокристаллов аргона приведены на рис. 3.1 и рис. 3.2.

Эти данные демонстрируют две основные особенности спектров возбуждения полосы H :

- 1) наличие двух энергетических порогов, с энергиями $E = E_g$ и $E > 2E_g$ (рис. 3.1, вставка),
- 2) антикорреляцию спектра возбуждения полосы H со спектром возбуждения полосы M (рис. 3.2).

Такие особенности спектра возбуждения полосы H непосредственным образом свидетельствуют о том, что для образования возбужденных центров, излучательный распад которых формирует H -полосу, необходи-

мым условием является, во-первых, создание электрон-дырочных пар, и, во-вторых, экситоны играют существенную роль в возбуждении этих центров.

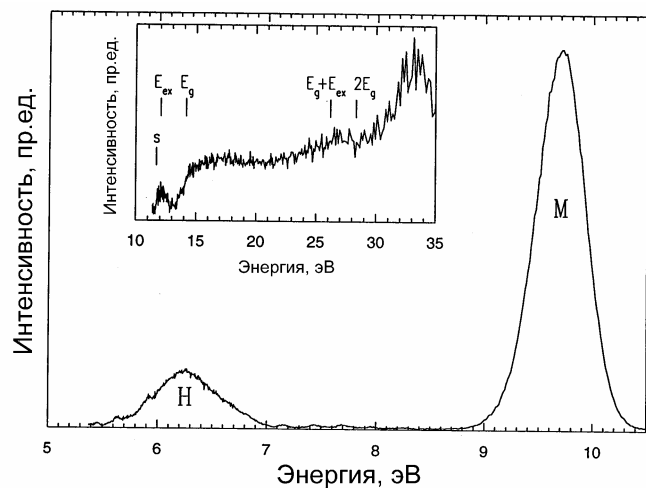


Рисунок 3.1 – Спектр фотолюминесценции твердого аргона при энергии возбуждающих фотонов $h\nu = 14,16$ эВ. Вставка: спектр возбуждения H -полосы, измеренный для энергии фотонов $h\nu = 6,2$ эВ

Именно в работе [97] впервые был предложен механизм формирования полосы H вследствие излучательного распада возбужденного квазимолекулярного ионного центра $(R_2^+)^*$, образующегося при возбуждении автолокализованной дырки. Впоследствии эта интерпретация была использована авторами работ [194, 195] для трактовки собственных данных при исследовании третьих молекулярных газовых континуумов в пользу аналогичных по структуре $(R_2^+)^*$ -молекулярных ионов (см. п. 1.5).

Автолокализация дырок в атомарных кристаллах была предсказана теоретически [10]. Предполагалось, что после возбуждения кристалла в области межзонных переходов выше E_g образующиеся дырки R^+ автолокализуются в состояния молекулярного ионного димера R_2^+ . Существова-

ние таких центров вытекало из того факта, что подвижность положительных носителей заряда была существенно ниже подвижности электронов в атомарных кристаллах [10]. По косвенным данным [37, 68], рекомбинация электронов с автолокализованными дырками вблизи поверхности твердого аргона могла стимулировать десорбцию эксимеров (см. главу 8).

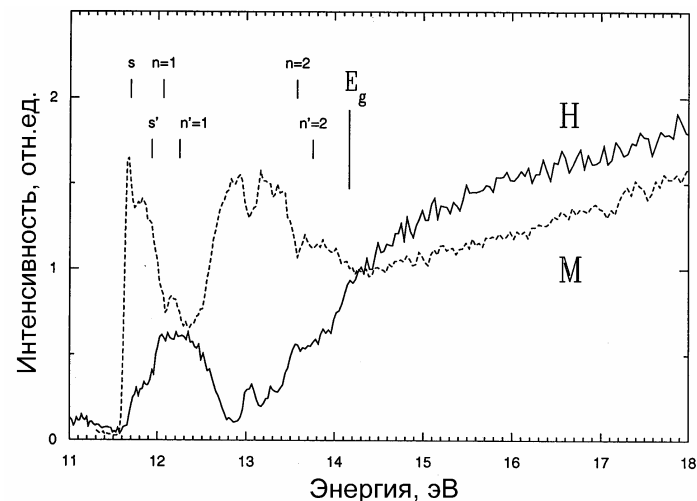


Рисунок 3.2 – Спектры возбуждения полос H и M твердого аргона, нормализованные на их интенсивность при $E = E_g$

Прямым экспериментальным свидетельством автолокализации дырок стала регистрация термолюминесценции (ТСЛ) в полосе излучения автолокализованных экситонов. Спектр термолюминесценции в полосе M люминесценции молекулярных экситонов кристаллов аргона (рис. 3.3) впервые был измерен автором и опубликован в работе [96]. Рекомбинация высвобождающихся из ловушек электронов с автолокализованными дырками проходит по схеме $R_2^+ + e^- \rightarrow R_2^*$, а распад квазимолекулярных автолокализованных экситонов формирует полосу M в спектре люминесценции атомарных кристаллов.

Образцы твердого аргона облучались пучком электронов с $j_e = 1$ мА/см² в течение 15 минут при $T = 5$ К. Максимумы спектра термо-

люминесценции, записанного при энергии 9,7 эВ, повторяют ход интегральной по спектру кривой термовысвечивания (см. п. 3.3). Термолуминесценция регистрировалась спустя длительное время после окончания облучения, что указывает на стабильность автолокализованных дырок при низких температурах.

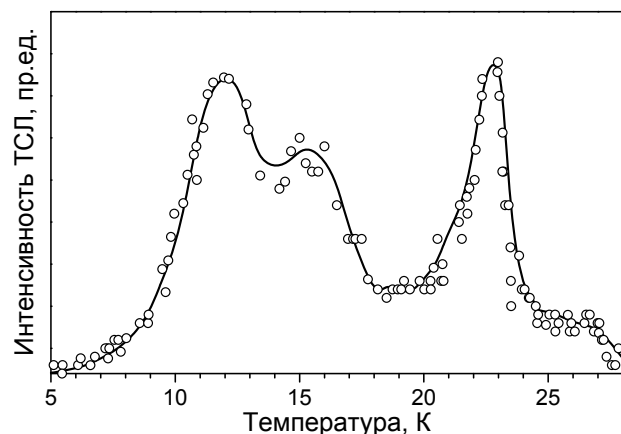


Рисунок 3.3 – Термолуминесценция кристаллов аргона в области M -полосы

Дальнейшее исследование структуры автолокализованных дырок было проведено методом ИК–Фурье-спектроскопии [123]. Предварительно в работе [201] было установлено, что структура и электронная конфигурация положительных ионных центров в атомарных кристаллах аналогичны структуре и электронной конфигурации автолокализованных дырок, которые создаются в кристалле в результате облучения ионизирующими излучениями. На основании сравнения экспериментально измеренных спектров поглощения и лазерно-индуцированной флюоресценции с рассчитанными теоретически переходами в ионизированных димерах было высказано предположение, что ионные центры имеют структуру R_2^+ . Однако отсутствие колебательной структуры в спектрах, оставляло возможным участие тримеров, тетрамеров и т.д. в формировании спектральных полос. Димерность ионных центров окончательно была установлена в

работе [123], в которой удалось зарегистрировать колебательную структуру в спектре свечения ионных центров $(\text{XeAr})^+$ в матрице неона.

На рис. 3.4 представлены спектры лазерно-индуцированной флюоресценции и спектр возбуждения ионных центров $(\text{XeAr})^+$ в матрице неона.

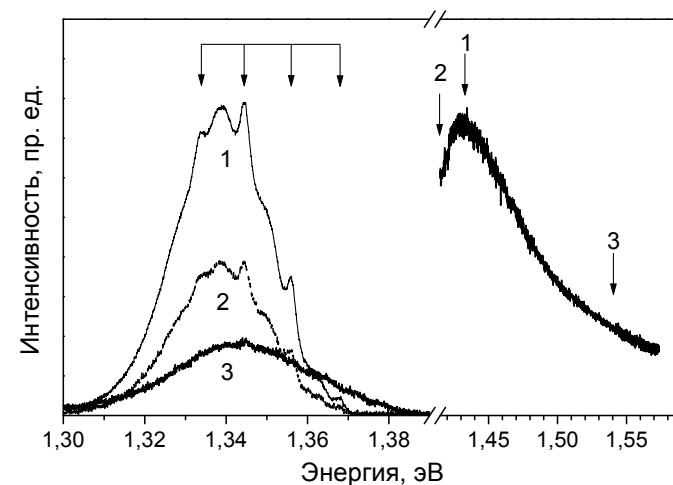


Рисунок 3.4 – Спектры лазерно-индуцированной флюоресценции (слева) и спектр возбуждения (справа) образца Xe:Ar:Ne (1:1:300) при $T = 7$ К. Стрелки справа показывают значения энергии возбуждения, при которых записаны соответствующие спектры флюоресценции (слева)

Образец был выращен из газовой смеси Xe:Ar:Ne (1:1:300) из разряда с использованием разности потенциалов между электродами 1500 В. Неоновая матрица характеризуется наличием ловушек для электронов [262], что препятствует рекомбинации положительно заряженных ионов и, следовательно, способствует их стабилизации. До тех пор, пока температура образца ниже температуры активации ловушек, носители заряда локализованы и ионные центры остаются стабильными в течении времени, необходимого для проведения измерений. Спектр лазерно-индуцированной флюоресценции представляет собой полосу, максимум которой расположен на 1,388 эВ с полушириной 26 мэВ. На рис. 3.4 представлены спектры лазерно-индуцированной флюоресценции, зарегистрированные при селек-

тивном фотовозбуждении с энергиями, указанными в правой части рисунка стрелками.

В спектрах лазерно-индуцированной флюоресценции четко различима колебательная прогрессия с шагом $\Delta\omega = 11,2$ мэВ, что близко к экспериментальному значению $\omega_e = 11,1$ мэВ, измеренному для основного состояния иона $(\text{XeAr})^+$ в газовой фазе [263]. Сравнивая спектры рис. 3.4 с данными экспериментальных и теоретических исследований димерных ионов $(\text{XeAr})^+$ [263, 264], особенности в спектре лазерно-индуцированной флюоресценции были идентифицированы как переход $2(1/2) \rightarrow 1(1/2)$ с $v=0$ уровня возбужденного состояния. При этом пик при 1,368 эВ отнесен к $0 \rightarrow 0$ переходу (рис. 3.5) [264].

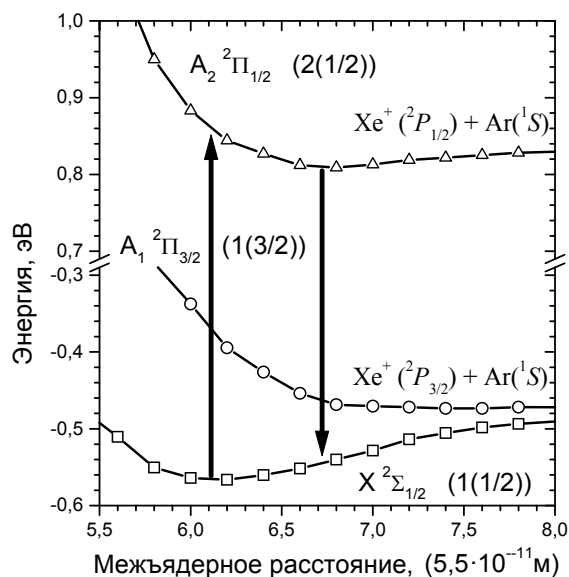


Рисунок 3.5 – Потенциальные кривые молекулы XeAr^+

Излучающее возбужденное состояние $2(1/2)$ имеет минимум глубиной $D_e = 0,064$ эВ при межъядерном расстоянии $R_e = 3,6 \cdot 10^{-10}$ м. Наблюдение полосы лазерно-индуцированной флюоресценции центров $(\text{XeAr})^+$

через 28 часов после выращивания образца из разряда демонстрирует стабильность ионных центров при низких температурах.

3.2. НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОНОВ В ЗОНЕ ПРОВОДИМОСТИ

Исследование энергетической релаксации электрона в зоне проводимости диэлектрика является одной из актуальных проблемой физики твердого тела, прежде всего в связи с насущной потребностью в разработке новых сцинтилляционных приборов и сред. Модельные объекты – криокристаллы – благодаря своей изученности позволяют детализировать многие этапы релаксации электронов после их создания в зоне проводимости. Динамика электронов в зоне проводимости атомарных криокристаллов, их взаимодействие с фононной подсистемой, в последнее время стали объектом как теоретических, так и экспериментальных исследований [66, 179, 265].

Известно, что зависимость длины свободного пробега $L(E)$ электрона от его энергии E , отсчитанной от максимума валентной зоны, в атомарных кристаллах может быть аппроксимирована формулой

$$L(E) = C \frac{\sqrt{E - E_g}}{(E - E_{sc})^2}, \quad (3.1)$$

где C и E_{sc} – константы, определенные экспериментально методом фотоэлектронной спектроскопии для всех криокристаллов [7]. Для аргона $C = 10 \text{ нм} \cdot \text{эВ}^{3/2}$, $E_{sc} = 24,5 \text{ эВ}$.

Селективное фотовозбуждение кристаллов с помощью синхротронного излучения позволяет создавать в зоне проводимости монохроматичные электроны с энергией равной разности энергии фотонов E и энергии запрещенной зоны E_g . Для исследования процессов неупругого рассеяния фотоэлектронов в ходе релаксации по зоне мы использовали криокристаллы аргона, допированные примесью CO с концентрацией 10^{-4} , что позволяло избежать агрегации примесных молекул и исключить влияние

межмолекулярного взаимодействия на исследуемые процессы. Использование именно системы CO/Ag было обусловлено тем, что в матрично-изолированном CO существует хорошо исследованная быстрая электронная релаксация в нижайшее возбужденное $a^3\Pi$ состояние [266], которое излучательно распадается, формируя систему полос Камерона.

Спектры фотолюминесценции (рис. 3.6) и фотовозбуждения (рис. 3.7) полос Камерона были записаны при селективном синхротронном фотовозбуждении с разрешением $\Delta\lambda = 0.25$ нм [105]. Разрешение вторичного монохроматора составляло $\Delta\lambda = 2$ нм.

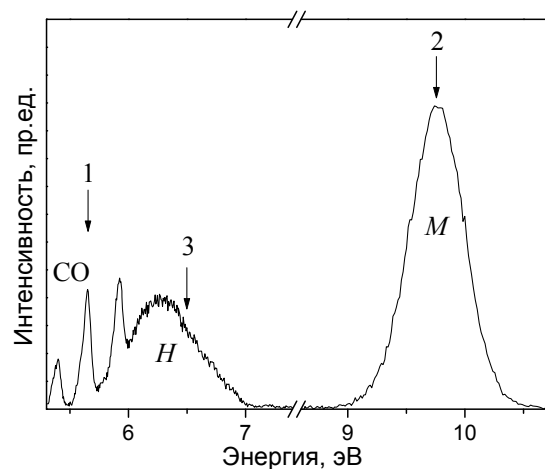


Рисунок 3.6 – Спектр фотолюминесценции твердого аргона допированного CO, при возбуждении фотонами с энергией $h\nu = 14,2$ эВ при $T = 5$ К

Спектр люминесценции состоит из полос M и H излучения кристаллов аргона и системы полос Камерона CO, формируемых переходами $a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$. На рис. 3.6 представлены $v'' \rightarrow v'$ переходы для $v'' = 0$ и $v' = 0, 1, 2$. Стрелками указаны энергетические положения, для которых на рис. 3.8 записаны спектры фотовозбуждения.

Спектры фотовозбуждения полос Камерона демонстрируют высокую чувствительность люминесценции примесного CO к процессам генерации электрон-дырочных пар в матрице и процессам переноса энергии к

примеси. Для примера на рис. 3.7 показан спектр возбуждения полосы Камерона $a^3\Pi (v' = 0) \rightarrow X^1\Sigma^+ (v'' = 1)$ ($\lambda_{изл} = 219,5$ нм). $E_{CO} = 5,957$ эВ обозначает энергию нижайшего триплетного перехода $X^1\Sigma^+ (v'' = 0) \rightarrow a^3\Pi (v' = 0)$ [266]. Спектр фотовозбуждения люминесценции полос Камерона в диапазоне энергий выше E_g был впервые измерен нами и опубликован в работах [105, 109].

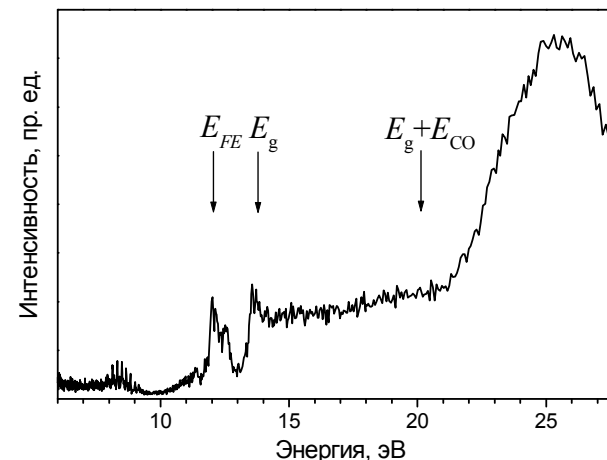


Рисунок 3.7 – Спектр возбуждения полосы Камерона 219,5 нм при $T = 5$ К

Слабые линии на рис. 3.7 вблизи $h\nu = 8$ эВ соответствуют прямому фотовозбуждению матрично-изолированной молекулы CO спин-разрешенными переходами $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^3\Pi$ [109]. Спектральные особенности в области 12–14 эВ соответствуют возбуждению примесных молекул свободными экситонами матрицы. E_{FE} обозначает энергию нижайшего ($\Gamma(3/2)$, $n = 1$) экситона. Выше первого порога на E_g спектр возбуждения демонстрирует эффективное заселение излучательных состояний примеси вследствие генерации электрон-дырочных пар.

Регистрация спектров возбуждения различных компонентов люминесценции системы CO/Ag в области энергий возбуждающих фотонов выше E_g (рис. 3.8) обеспечила возможность сканирования энергии фото-

электронов при одновременном исследовании распространения фотоэлектронов по кристаллу к излучающим центрам различной природы [113].

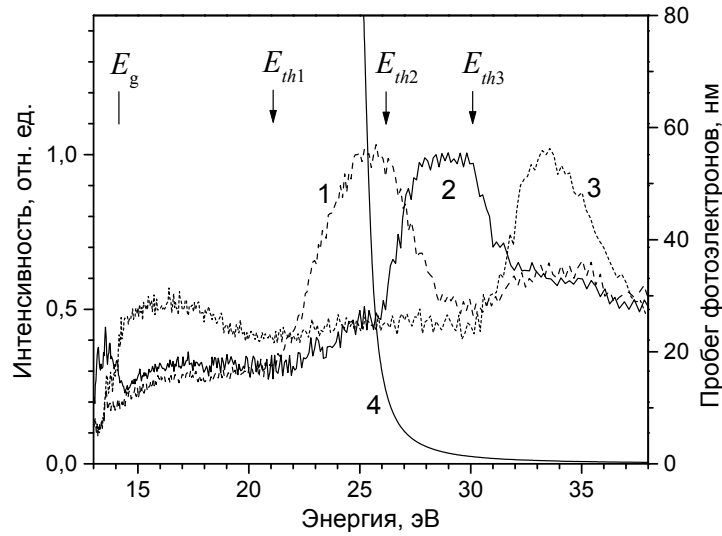


Рисунок 3.8 – Спектры возбуждения люминесценции твердого аргона, допированного СО. Спектры 1, 2 и 3 записаны для энергий фотонов, отмеченных на рис. 3.6 стрелками и отнормированы на интенсивность в их максимумах. Кривая 4 – длина свободного пробега фотоэлектронов в твердом аргоне [7]

Динамика фотоэлектронов в системе СО/Аг определяется иерархией характеристических энергий участвующих электронных состояний:

- энергия $E_{CO} = 5,96$ эВ нижайшего электронного перехода в молекуле СО $X^1\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$,
- энергия свободных экситонов в твердом аргоне $E_{FE} = 12,06$ эВ,
- энергия запрещенной зоны твердого аргона $E_g = 14,16$ эВ.

Также можно выделить три принципиально различных излучающих центра, формирующих спектр люминесценции [105]:

- примесные молекулы СО, излучающие полосы Камерона $a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$,
- автолокализованные экситоны, люминесценция которых (полоса М) формируется переходами $^{1,3}\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ в квазиэксимере Ar_2^* ,
- возбужденные автолокализованные дырки $(Ar_2^+)^*$, люминесценция которых формирует Н-полосу.

Спектры возбуждения полос М (кривая 2), Н (кривая 3) и полосы $a^3\Pi(v'=0) \rightarrow X^1\Sigma^+(v''=1)$ системы Камерона (кривая 1) представлены на рис. 3.8. При этом фотонные энергии (показанные на рис.3.6 стрелками), на которых детектировались спектры возбуждения, были выбраны таким образом, чтобы выделить люминесценцию излучающих центров, перечисленных выше.

Спектры возбуждения демонстрируют, что оба типа излучения: излучение матрицы и излучение примеси СО – наблюдаются вследствие создания электрон-дырочных пар фотонами с энергиями $h\nu \geq E_g$, при этом спектры возбуждения имеют характерный пороговый вид на фотонных энергиях $E_{th1} = 21$ эВ, $E_{th2} = 26$ эВ и $E_{th3} = 30$ эВ.

Такое поведение объясняется следующим образом. Возбуждающий фотон с энергией $E > E_{th1}$ создает электрон-дырочную пару. "Горячий" фотоэлектрон может рассеяться неупруго на примеси СО с переходом в состояние с меньшей энергией, находясь в котором он имеет все ещё достаточно энергии, чтобы возбудить ещё одну молекулу примеси. Результатом этого (первого) процесса размножения электронных возбуждений будет существенное увеличение интенсивности излучения примеси при $E > E_{th1}$.

Пороговая энергия E_{th1} может быть оценена в рамках упрощенной теории, которая рассматривает переход между двумя параболическими энергетическими зонами, экстремумы которых находятся в Г-точке зоны Бриллюэна, $\vec{k} = 0$ [267]:

$$E_{th1} = E_g + E_{CO} \cdot \left(1 + \frac{m_e}{m_h}\right). \quad (3.2)$$

Используя литературные значения (табл. 1.2) эффективной массы электрона ($m_e = 0,48m_0$, m_0 – масса покоя свободного электрона) и дырки ($m_h = 5,3m_0$), получаем пороговую энергию $E_{th1}^{Ar} = 20,7$ эВ.

Длина свободного пробега электронов с энергией $E \approx E_{th1}$ превосходит межатомное расстояние твердого аргона в несколько сот раз. Кривая 4 на рис. 3.8 представляет зависимость длины свободного пробега электронов в твердом аргоне, рассчитанную по формуле (3.1). С увеличением энергии возбуждающих фотонов длина свободного пробега создаваемых фотоэлектронов резко уменьшается, и при значениях энергии равной второй характеристической энергии E_{th2} длина свободного пробега становится сравнимой с постоянной решётки.

Энергия $E_{th2} = E_g + E_{FE}$, являющаяся пороговой для создания экситонов, четко выражена в спектре возбуждения M -полосы. В этом случае формируется электрон-поляронный комплекс, состоящий из электрон-дырочной пары, окруженной поляризационным облаком, и дополнительного экситона. Такой (второй) процесс размножения электронных возбуждений был предложен теоретически [268] и многократно проверен экспериментально [6, 197, 198] для атомарных кристаллов.

Значение длины свободного пробега L фотоэлектронов критично для ветвления между первым и вторым процессами. Перенос энергии к примеси требует больших значений L . Как только L сокращается до величин, сравнимых с постоянной решётки, перенос энергии к примесным молекулам СО становится менее эффективным, в то время как число электронных возбуждений матрицы по механизму формирования электронно-поляронного комплекса возрастает. Это объясняет поведение спектров возбуждения в области энергий $E \approx E_{th2}$.

Дальнейшее увеличение энергии возбуждающих фотонов приводит к ситуации, когда процессы рождения фотоэлектрона и его неупругого

рассеяния могут происходить на соседних атомах решётки или даже на одном и том же атоме [105]. Генерация вторичной электрон-дырочной пары в ходе неупругого рассеяния фотоэлектрона приводит к образованию собственного возбужденного ионного центра. Пороговая энергия для формирования вторичной электрон-дырочной пары определяется из соотношения, аналогичного (3.2)

$$E_{th3} = E_g + E_g \cdot \left(1 + \frac{m_e}{m_h}\right). \quad (3.3)$$

Рассчитанная по (3.3) энергия $E_{th3}^{Ar} = 29,6$ эВ близка к измеренной экспериментально энергии $E_{th3} = 30$ эВ. Конкуренция процессов генерации ионных центров и экситонов отражена в поведении спектров возбуждения полос H и M в области энергий выше E_{th3} .

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в системе СО/Ar происходит неупругое рассеяние электронов трех типов:

- фотоэлектроны с большой длиной свободного пробега неупруго рассеиваются на примесных молекулах,
- электроны с длиной свободного пробега, сравнимой с параметром решётки, образуют электрон-поляронные комплексы,
- фотоэлектроны с энергией больше E_{th3} могут создать собственный ионный центр вследствие образования вторичной электрон-дырочной пары в ходе рассеяния.

3.3. ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ НА ЛОВУШКАХ

Определенную информацию о процессах локализации электронов в атомарных кристаллах можно получить методами термоактивационной спектроскопии, сравнивая спектры термостимулированной электронной эмиссии со спектрами термолуминесценции.

Естественным кандидатом для исследования термостимулированной эмиссии электронов (ТСЭЭ) является кристаллический аргон, поскольку

он имеет отрицательное сродство к электрону $\chi = -0,4$ эВ (табл. 1.2), выход электронов из кристаллов аргона при облучении его пучком протонов аномально высок [37], и для кристаллов аргона характерна большая длина свободного пробега электронов (500 нм). Эти факторы позволяют получать информацию об электронных ловушках как расположенных вблизи поверхности, так и в объеме образца. На рис. 3.9 показаны зависимости выхода электронов от температуры при линейном нагреве образца со скоростью 3,2 К/мин [128].

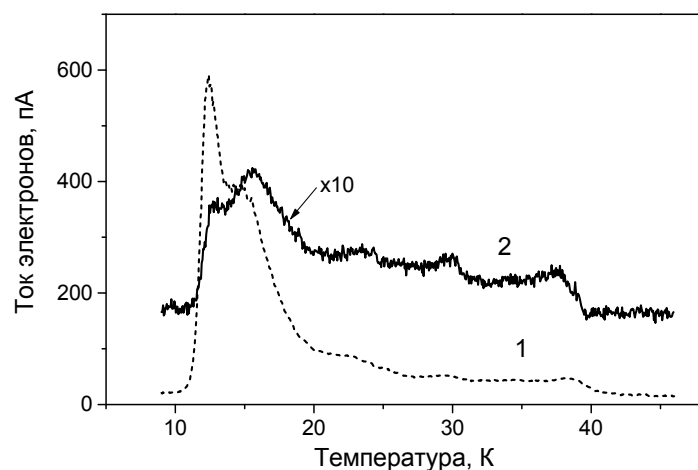


Рисунок 3.9 – Ток термостимулированной электронной эмиссии кристаллов аргона: 1 – после первого цикла облучения; 2 – после второго цикла облучения

Кривые зависимости выхода экзоэлектронов от температуры в литературе называют "glow curves" или спектрами экзоэлектронов [200]. Первая кривая (рис. 3.9) записана непосредственно после осаждения образца на $T = 20$ К и облучения его при $T = 9$ К в течение 30 мин пучком электронов с энергиями 500 В и плотностью тока 0.1 мА/см². После окончания записи первого спектра образец был снова охлажден до $T = 9$ К, заново облучен и в ходе повторного нагрева была записана кривая 2. Обе кривые имеют особенности при температурах 12, 15, 22, 29 и 38 К.

Первый нагрев (до $T = 46$ К) приводит к отжигу образца и к частичной его сублимации ($T_s^{\text{Ar}} = 30,4$ К). Поэтому уменьшилась как абсолютная интенсивность спектра экзоэлектронов, так и относительная интенсивность температурных пиков. Изменение знака приложенного к цилиндру Фарадея потенциала с +9 В на –9 В сопровождалось существенным подавлением регистрируемого сигнала, что свидетельствовало о том, что регистрируемый ток обеспечивается электронами.

На рис. 3.10 представлены две кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ), измеренные на этой же установке в условиях, тождественных условиям, в которых записывались спектры выхода электронов изображенные на рис.3.9: кривая 1 на рис. 3.10 записана после осаждения образца и облучения его электронным пучком [128]. После окончания записи первого спектра образец был снова охлажден до $T = 9$ К, вновь облучен электронами, после чего была записана кривая 2.

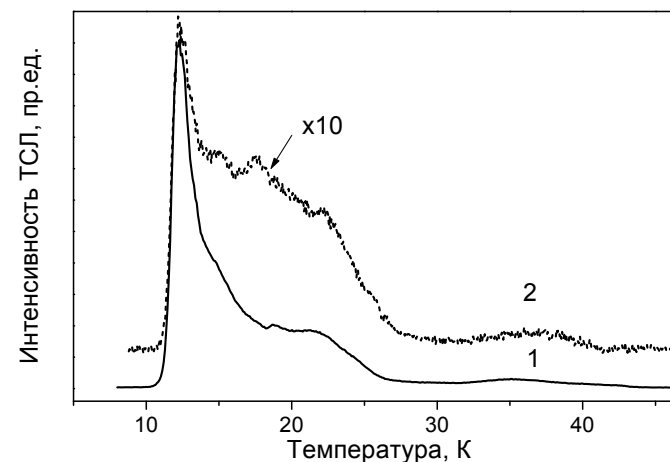


Рисунок 3.10 – Спектры термолюминесценции кристаллов аргона: 1 – после первого цикла облучения; 2 – после отжига до 55 К, с последующим облучением

Видно, что отжиг образца приводит к изменениям в кривой термолюминесценции, аналогичным изменениям в спектре электронной эмис-

сии (рис 3.9). На рис. 3.11 сопоставлены спектры термостимулированной люминесценции и термостимулированной экзоэлектронной эмиссии [128].

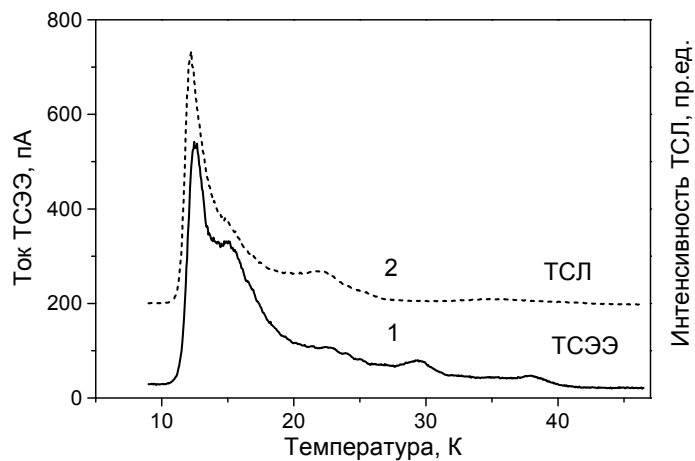


Рисунок 3.11 – Спектры термостимулированной люминесценции и термостимулированной экзоэлектронной эмиссии

Выход электронов из ловушек можно стимулировать не только нагревом, но и фотонным пучком (например, лазером) с энергиями фотонов, превышающими глубину ловушек. Действительно, фотостимуляция электронных ловушек была обнаружена экспериментально при облучении образца, содержащего локализованные электроны и дырки, лазерным пучком с энергией фотонов $h\nu = 2,71$ эВ (рис. 3.12) [132].

Образец аргона, предварительно облучённый электронным пучком, находился при температуре 7,5 К, что не давало возможности рекомбинировать локализованным носителям зарядов. При облучении образца лазерным пучком возникал значительный ток электронов, который затем экспоненциально спадал по мере опустошения ловушек. Такой эффект не наблюдался ни от необлучённого образца, ни от чистой подложки.

Блокирование лазерного пучка приводило к исчезновению сигнала. Пренебрегая перезахватом электронов, зависимость тока фотостимули-

рованной электронной эмиссии (ФСЭЭ) от времени может быть представлена в виде

$$N_c = g\tau_c N_{i0} \exp(-gt), \quad (3.4)$$

где N_c – плотность свободных электронов, N_{i0} – начальная концентрация электронов в ловушках, τ_c – эффективное время жизни электрона в зоне проводимости, g – произведение плотности фотонов и сечения взаимодействия фотонов с электронами [269].

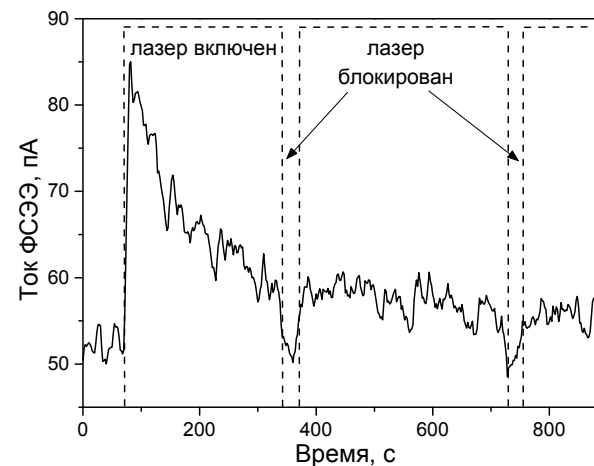


Рисунок 3.12 – Затухание тока фотостимулированной эмиссии экзоэлектронов при $T = 7,5$ К

В предположении идентичности сечения фотон-электронного взаимодействия для электронов, локализованных в ловушках различного типа, мы получаем моноэкспоненциальную зависимость от времени. И действительно, в течение первых 100 с после включения лазера, токовая кривая может быть аппроксимирована экспонентой с временем релаксации $\tau = g^{-1} = 60 \pm 10$ с. Отклонение от моноэкспоненциальности наблюдается при больших временах и может быть объяснено процессами перезахвата

электронов на ловушках. Общая схема локализации носителей заряда и их последующего фотостимулированного высвобождения из ловушек представлена на рис. 3.13 [129].

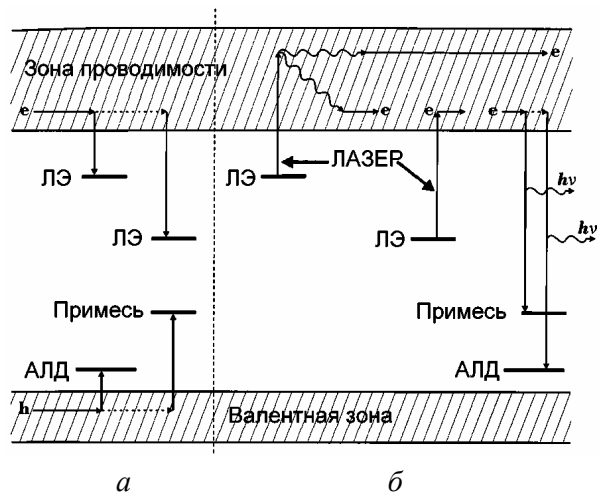


Рисунок 3.13 – Схема релаксационных процессов, стимулированных фотонами: а – локализация носителей зарядов, б – фотостимуляция локализованных электронов

Отметим, что оптическая стимуляция ловушек приводит, благодаря большой ширине зоны проводимости (рис. 1.4), к высвобождению электронов как из мелких, так и из глубоких ловушек, что приводит к образованию как "холодных" электронов вблизи дна зоны проводимости, так и "горячих" электронов в верхней части зоны. После фотовысвобождения электроны могут перемещаться по кристаллу, покинуть его, формируя ток электронной эмиссии, или рекомбинировать с автолокализованными дырками или примесными ионами, давая вклад в рекомбинационное свечение.

Сравнение спектров эмиссии электронов, записанных от образца аргона, допированного СО, подвергнутого лазерному облучению (рис. 3.14, кривая 2), и образца, приготовленного в идентичных первому образцу условиях, но не облучённого лазером (рис. 3.14, кривая 1), показывает, что действительно имеет место фотостимулированное опустошение низкотемпературных ловушек [129].

К сожалению, необходимо отметить, что при исследованиях проводимых методами термоактивационной спектроскопии наблюдается немо- нотонное изменение величины давления в экспериментальной камере при нагреве образца (рис. 3.15), причем присутствует корреляция колебаний вакуума в камере с зарегистрированными температурными пиками в спек- тре, например, термостимулированной эмиссии электронов (кривые 1 и 2 на рис. 3.15) [132]. Этот эффект можно объяснить переконденсацией газо- вой пленки в результате нагрева (см. п. 2.1) и влиянием скачков давления на величину сигнала с детектора. Аналогично, главной причиной возник- новения особенностей на кривых выхода ТСЭЭ, ФСЭЭ и ТСЛ при нагреве криокристаллов аргона выше $T = 30$ К является десублимация образца.

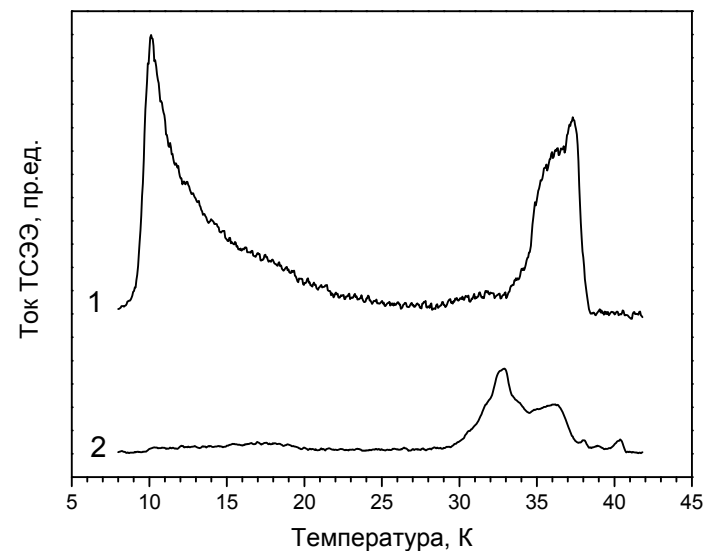


Рисунок 3.14 – Термостимулированный ток от образца Аг, допированного СО: 1 – из необлучённого образца, 2 – после облучения образца лазерным пучком

Эти эффекты, в совокупности с невозможностью разделить вклады в общий ток тока экзоеlectронов, эмитированных образцом, и тока фото- электронов из конструкционных элементов экспериментальной камеры и детектора, эмиссия которых индуцируется ВУФ-фотонами термолюми-

несценции образца (п. 2.5), к сожалению, в случае криокристаллов ограничивают применение методик термо- и фотоактивационной эмиссии электронов, а полученные с их помощью данные могут быть использованы только в качестве дополнительного, иллюстрационного материала.

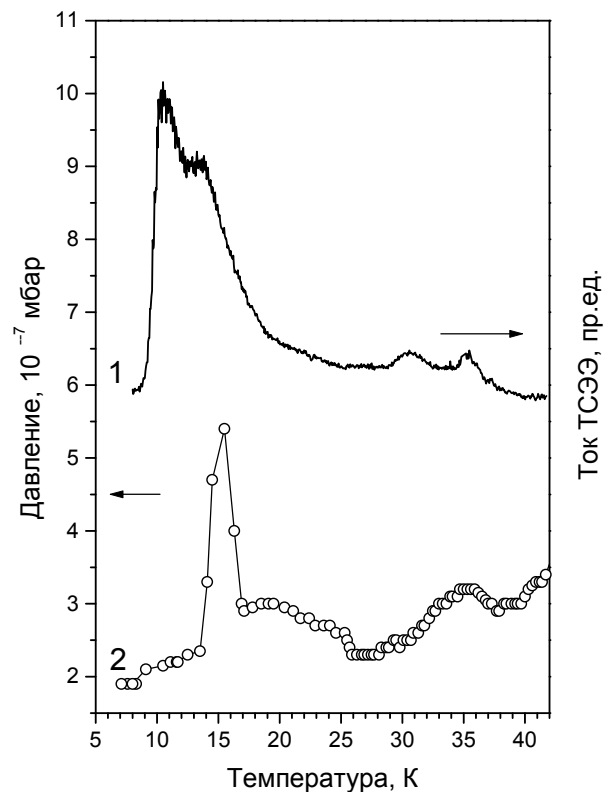


Рисунок 3.15 – Корреляция эмиссии электронов из твердого аргона и изменения давления в экспериментальной камере, измеренные одновременно: 1 – спектр термостимулированной электронной эмиссии, 2 – давление в экспериментальной камере

Этих недостатков лишено термолюминесцентное исследование электронных ловушек с использованием ФЭУ закрытого типа на установке описанной в п. 2.2. Спектр термолюминесценции твердого аргона после

облучения криокристаллов аргона электронным пучком был впервые измерен автором и опубликован в работе [95].

Спектры термолюминесценции криокристаллов Ar, полученные при различных дозах облучения образца представлены на рис. 3.16. Из рисунка видно, что спектр термолюминесценции состоит из трех отчетливо выраженных пиков *A*, *B*, *D* и двух слабых спутников *C* и *E* пика *D*. Кривая 4 получена на тонком, мелкодисперсном, радиационно-деградировавшем образце после нескольких циклов облучение–нагрев–охлаждение.

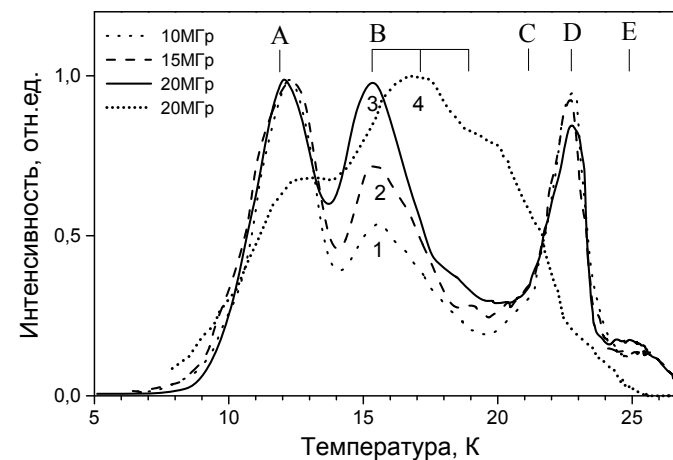


Рисунок 3.16 – Спектры термолюминесценции объемного (1–3) и тонкого (4) образцов твердого аргона для различных доз облучения

Сравнение кривых 3 и 4 свидетельствует о том, что пик *B* термолюминесценции имеет сложную структуру и, по-видимому, состоит из трех компонент B_1 , B_2 , B_3 . Положение максимумов пиков термолюминесценции приведено в табл. 3.1.

Пик *D* с крыльями *C* и *E* присутствовал в кривых термолюминесценции всех образцов. Причем положение и форма пика *D* не изменялись при изменении параметров роста кристаллов или возбуждения. Интенсивность пиков *A* и *B* сильно варьировалась от образца к образцу. В наиболее совершенных образцах, выращенных при $T > 55$ K, интенсивность пиков

A и B уменьшалась более чем в 50 раз. В тонких ($d < 1$ мкм) образцах, в которых дефектный приповерхностный слой кристалла составлял больше 20% объёма образца, относительная интенсивность пика B увеличивалась, вследствие радиационной деградации, и проявлялась его внутренняя структура. Во всех экспериментах интенсивность пика A значительно уменьшалась после первого термоциклирования и затем, в ходе последующего термоциклирования, не изменялась. Увеличение дозы облучения образца не изменяло форму и положение пиков, а лишь приводило к росту относительной интенсивности пика B (рис. 3.16).

Таблица 3.1 – Кинетические параметры ловушек: T_m – положение пиков; E_a – энергии активации; s – частотные факторы ловушек

Пик	T_m , К	s , с ⁻¹	E_a , мэВ
A	11,95	$7 \cdot 10^3$	11,5
B_1	15,39	$5 \cdot 10^3$	14,7
B_2	17,22	$5 \cdot 10^3$	17,0
B_3	19,02	$5 \cdot 10^3$	19,2
C	21,10	$1 \cdot 10^6$	30,5
D	22,75	$1 \cdot 10^{12}$	60,2
E	24,85	$1 \cdot 10^6$	39,0

Анализ кривых термолюминесценции проводился в рамках модели, предложенной в работе [270], которая симметрична по отношению к тому, какого типа ловушки – электронные или дырочные – подразумеваются в расчетах.

Для определенности рассмотрим кристалл, в котором ниже дна зоны проводимости расположено N электронных ловушек данного типа, из которых n заполнено электронами в результате первоначального облучения образца при низкой температуре. Нагрев образца стимулирует переход захваченных электронов в зону проводимости с вероятностью

$p = s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$, где E_a – энергия активации процесса, k – постоянная

Больцмана, s – предэкспоненциальный множитель. Из зоны проводимости электрон может либо рекомбинировать с дыркой, либо снова быть захваченным ловушкой.

Соответствующие скорости возбуждения A_{ex} , рекомбинации A_{recomb} и перезахвата A_{recap} электрона запишем в виде

$$\begin{aligned} A_{ex} &= n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \\ A_{recomb} &= \frac{n_c}{\tau}, \\ A_{recap} &= n_c \cdot (N - n) \cdot \sigma \cdot v_e, \end{aligned} \quad (3.5)$$

где n_c и τ – концентрация и время жизни свободных электронов в зоне проводимости, σ – сечение захвата электрона ловушкой, v_e – скорость теплового движения электрона в зоне проводимости.

Как показано в [270] реальная физическая ситуация чаще всего описывается следующими соотношениями между этими скоростями: $A_{recomb} \gg A_{recap}$ и $A_{ex} \gg A_{recap}$. Это соответствует предположениям, что перезахват электронов в ходе нагрева образца пренебрежимо мал, и электроны находятся в состоянии квазиравновесия и не накапливаются в зоне проводимости: $\frac{dn_c}{dt} \ll \frac{n_c}{\tau} \approx -\frac{dn}{dt}$. В этом случае кривая термолюминесценции

будет описываться кинетическим уравнением первого порядка

$$I_{TL} = -\frac{dn}{dt} = n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (3.6)$$

При этом увеличение дозы облучения не должно изменять форму и положение пиков термолюминесценции [47], и, следовательно, данное приближение может быть использовано для кристаллов Ag.

Дифференциальное уравнение (3.6) может быть решено аналитически для случая линейного по времени нагрева образца (2.15). При нелинейном увеличении температуры со временем, для решения уравнения (3.8) был использован одношаговый метод Рунге-Кутты четвертого порядка для численного интегрирования задачи Коши [51]. Алгоритм был реализован в виде Pascal-программы с шагом 10^{-4} с. Изменение температуры при нагреве аппроксимировалось интерполяционным полиномом пятой степени

$$T(t) = \sum_{i=0}^5 a_i \cdot t^i \quad (3.7)$$

с коэффициентами $a_0 = 4,69199$, $a_1 = 0,231215$, $a_2 = 6,81515 \cdot 10^{-3}$, $a_3 = -1,74237 \cdot 10^{-4}$, $a_4 = 1,42617 \cdot 10^{-6}$, $a_5 = -3,99152 \cdot 10^{-9}$. В используемой модели для расчета кривой термолюминесценции необходимо было задать начальную концентрацию заполненных ловушек $n(t=0)$ и кинетические параметры ловушек: энергию активации E_a и частотный фактор s . Рассчитывались одновременно семь типов невзаимодействующих ловушек A , B_1 , B_2 , B_3 , C , D , E . Предполагалось, что все высвобождающиеся при нагреве образца электроны, рекомбинируя с дырками, дают вклад в термолюминесценцию. Кинетические параметры ловушек, с помощью которых наилучшим образом описываются все полученные кривые термостимулированного высвечивания, приведены в табл. 3.1. На рис. 3.17 в качестве примера представлено разложение кривой 3 рис. 3.16 на компоненты [95].

В беспримесных кристаллах Ag из-за преобладания сил короткодействующего отталкивания над силами дальнегодействующего поляризованного притяжения [8] пороговая энергия фотоэлектронной эмиссии меньше ширины запрещенной зоны, и вакуумный уровень лежит ниже дна зоны проводимости $V_0 < E_g$ [7] ($\chi < 0$ – отрицательное сродство к электрону). Вследствие этого, при автолокализации экситонов вокруг автолокализованного центра формируется микрополость, что является основным фактором локализации электронов на вакансиях и вакансионных кластерах. Пик D является наиболее устойчивой особенностью кривой термолю-

минесценции. Он доминирует в кривых термолюминесценции наиболее совершенных образцов, содержащих преимущественно равновесные дефекты (вакансии). Группа пиков C , D , E усиливается относительно других пиков в мелкодисперсных образцах, выращенных при низких температурах конденсации и содержащих большое количество неравновесных вакансий и их агрегатов.

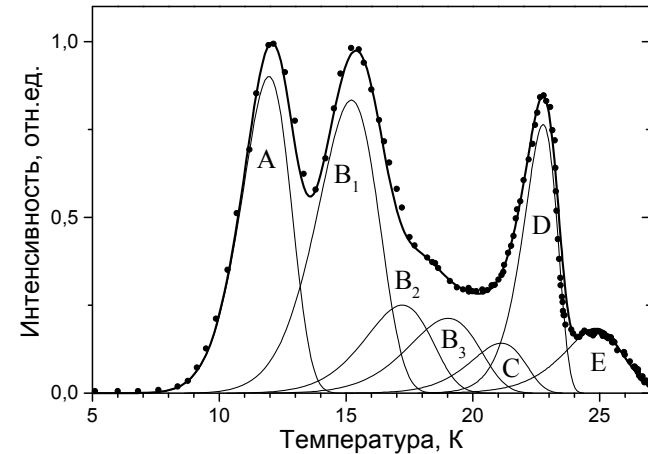


Рисунок 3.17 – Разложение кривой термолюминесценции твердого аргона на составляющие

Частотный фактор пика D близок к дебаевской частоте аргона $\omega_D = 1,9 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ [8], что говорит о том, что ловушки, формирующие этот пик, вероятнее всего связаны с вакансиями и их кинетические параметры определяются силовыми константами матрицы. Частотные факторы пиков C и E существенно ниже дебаевской частоты. Можно предположить, что ловушки типа C и E связаны с более сложными агрегированными дефектными комплексами, в которых связь захваченного электрона с кристаллической решеткой существенно отличается от случая локализации электрона на вакансиях.

Комплекс пиков A и B характеризуется чрезвычайно низким значением частотного фактора. Это может быть обусловлено различными при-

чинами. Возможно, в кристаллах аргона реализуются условия для проявления кинетики псевдо-первого порядка, когда электрон и дырка, образовавшиеся вследствие ионизации атома облучением, не выходят за радиус Онзагера и участвуют в парной рекомбинации [271]. С другой стороны, наличие набора ловушек предполагает возможность перзахвата носителей, высвободившихся в результате нагрева из мелких ловушек, более глубокими ловушками [272]. Кроме того, электроны могут вообще не выходить в зону проводимости, а рекомбинировать вследствие термостимулированного туннелирования или локализованных переходов [47], формируя так называемые "транспортные пики" [273]. И, наконец, возможна ситуация, когда энергии активации ловушек распределены непрерывно в некотором диапазоне [274] и суперпозиция пиков термолюминесценции, формируемых каждой из ловушек, образует широкий пик, частотный фактор которого будет существенно ниже, частотных факторов компонент суперпозиции.

Примечательно, что комплекс низкотемпературных пиков наблюдается во всех атомарных кристаллах в спектрах термостимулированной десорбции. На рис. 1.26 приведены соответствующие спектры из работы [232]. Автор [232] не интерпретировал низкотемпературные особенности в спектрах термостимулированной десорбции, отметив только, что их относительная интенсивность чрезвычайно чувствительна к состоянию поверхности образца.

Увеличение относительной интенсивности пика *B* с увеличением дозы облучения свидетельствует о том, что ловушки типа *B* связаны с френкелевскими парами, образующимися в ходе облучения по одному из механизмов дефектообразования, стимулированного возбуждением электронной подсистемы (см. главу 4). Ионизация экситона на дефекте [275] приводит к разделению электронной и дырочной составляющих экситона, поскольку вакансии является хорошей ловушкой для электрона, а междоузельный атом – центром локализации дырки Ar_2^+ . В этом случае энергия активации парной электрон-дырочной рекомбинации будет зависеть от расстояния между компонентами пары Френкеля и форма пика термолюминесценции, связанного с таким сложным центром, будет определяться одним из механизмов перечисленных выше. Дополнительным аргументом

в пользу нашего предположения являются эксперименты по допированию образцов аргона тяжелыми атомами Au и Ag [58]. Локальная дисторсия решётки вокруг такого примесного атома облегчает локализацию электрона и дырки, образовавшихся в результате ионизации экситона на примеси. Термостимулированная рекомбинация электрона с локализованной на примеси дыркой усиливает пик термолюминесценции при 16 К.

Экспериментальные данные свидетельствуют о поверхностной природе пика *A*. Так, спектры термостимулированной эмиссии электронов (рис. 3.10), даже с учетом неоднозначности их интерпретации, качественно также свидетельствуют в пользу поверхностной природы пика *A*. На рис. 3.18 сопоставлены спектр термолюминесценции (рис. 3.16 (3)) и спектр термостимулированной эмиссии электронов (рис. 3.10 (2)) твердого аргона. Именно наиболее интенсивный пик в ТСЭЭ-спектре твердого аргона соответствует пику *A* в спектре термолюминесценции.

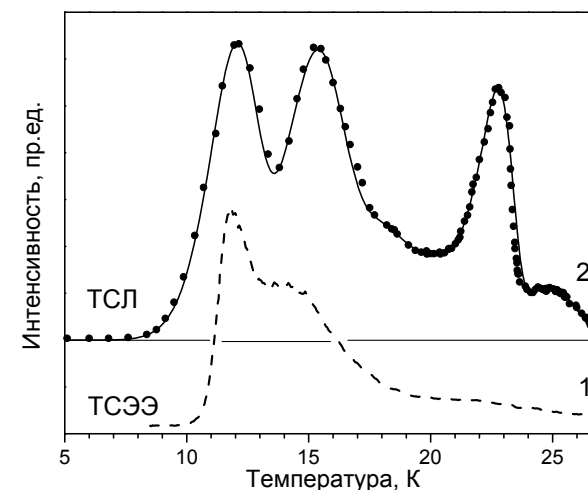


Рисунок 3.18 – Спектры термостимулированных процессов в твердом аргоне: 1 – спектр термостимулированной эмиссии электронов (ТСЭЭ), 2 – спектр термостимулированной люминесценции (ТСЛ)

Как упоминалось выше, интенсивность пика *A* существенно уменьшается после первого термоциклирования. При этом благодаря быстрой

поверхностной диффузии, происходит отжиг структур, образовавшихся на поверхности образца при неравновесных условиях роста кристалла. Однако в исследуемом интервале температур отжиг аналогичных дефектных структур на межблочных границах поликристаллического образца затруднен. Поэтому пик *A*, связанный, как мы полагаем, с мелкими ловушками на поверхностях кристаллитов образца, не исчезает в результате термоциклирования.

Примечательно, что в работе [75] методом изотермического отжига определены семь стадий отжига радиационных дефектов в криокристаллах аргона, пять из которых происходят при $T < 23$ К и обуславливаются рекомбинацией точечных дефектов. Можно предположить, что зарегистрированные нами в этом же диапазоне температур пять пиков термolumинесценции коррелируют со стадиями отжига дефектов.

3.4. ИЕРАРХИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ И КАНАЛЫ РЕЛАКСАЦИИ

Спектры возбуждения полос *H* криокристаллов аргона (рис. 3.19) [110], криптона (рис. 3.20) [103] и ксенона (рис. 1.19) [198] демонстрируют относительно слабую интенсивность люминесценции в экситонной области энергий $E_{FE} < E < E_g$, резкий рост интенсивности при достижении энергии возбуждающих фотонов значения $E = E_g$ и наличие второго порога в области энергий $E > 2E_g$.

Отметим, что в спектре люминесценции криптона (рис. 3.21) [103] присутствует дополнительная полоса *H'*, которая является аналогом полосы *H*, но для гетероядерного ионного комплекса $(KrXe^+)^*$. Исходный газ криптона всегда содержит малое количество примесного ксенона, который наиболее отчетливо проявляется именно в формировании заряженных комплексов. Энергетическое положение порогов в области энергий $E > 2E_g$ в спектрах возбуждения *H*-полос, рассчитанных по формуле (3.3) хорошо согласуется с наблюдаемыми экспериментально: $E_{th3}^{Xe} = 20,2$ эВ, $E_{th3}^{Kr} = 25,5$ эВ, $E_{th3}^{Ar} = 29,6$ эВ. Таким образом, для всех атомарных крио-

кристаллов первичным процессом, предшествующим заселению молекулярного состояния, излучательный распад которого формирует *H*-полосу, является образование электрон-дырочных пар.

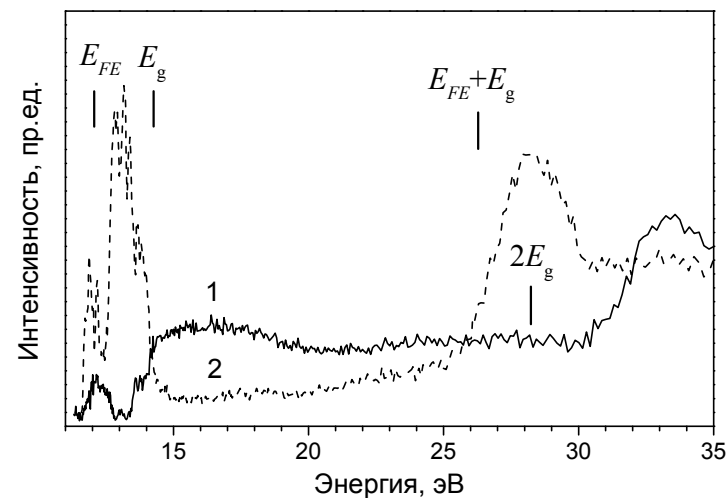


Рисунок 3.19 – Спектры фотовозбуждения *H*-полосы (кривая 1, $h\nu = 6,2$ эВ) и *M*-полосы (кривая 2, $h\nu = 9,8$ эВ) криокристаллов аргона при $T = 5$ К

Наличие слабого возбуждения *H*-полос при энергиях $E < E_g$ не противоречит этому выводу, поскольку в атомарных криокристаллах наблюдается ионизация объемных и поверхностных экситонов в электрических полях, создаваемых поверхностным зарядом, образующимся при облучении кристалла, по механизму Poole-Frenkel [275], или на дефектах и примесях [37, 276]. Следствием ионизации экситона будет формирование заряженного локального центра в результате последовательных реакций $R^* \rightarrow R^+ + e^-$; $R^+ + R \rightarrow R_2^+$.

Кроме *M*- и *H*-полос в спектре люминесценции твердого аргона присутствует дополнительная молекулярная полоса – *W*-полоса (см. рис. 2.8), которая формируется "горячими" $1,3\Sigma_u^+(v) \rightarrow 1\Sigma_g^+$ переходами в колебательно-возбужденном десорбировавшем эксимере Ar_2^* .

При этом на формирование спектра фотовозбуждения этой полосы, существенным образом оказывают влияние процессы электрон-дырочной рекомбинации в приповерхностной области кристалла [37]. Ниже (см. главу 8) будет показано, что сравнение спектров возбуждения W -полосы, измеренных при температурах ниже и выше температуры пика термолюминесценции 22 К, показывает заметное снижение интенсивности спектра возбуждения в области межзонных переходов ($E > E_g$) при повышении температуры. При этом интенсивность W -полосы в экситонной области не изменяется.

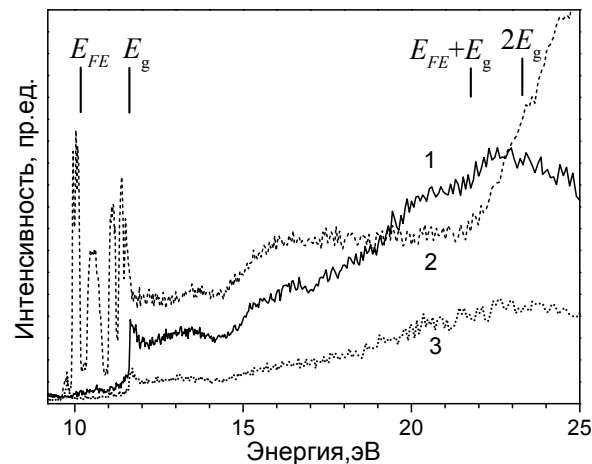


Рисунок 3.20 – Спектры фотовозбуждения H -полосы (кривая 1, $h\nu = 5,3$ эВ), M -полосы (кривая 2, $h\nu = 8,3$ эВ) и H' -полосы (кривая 3, $h\nu = 4,9$ эВ) криокристаллов криптона при $T = 5$ К

С другой стороны, в экситонной области энергий спектр возбуждения полосы W (рис. 3.22) [104] воспроизводит все особенности спектра поглощения криокристаллов аргона (рис. 2.9), и пороговая энергия, выше которой начинается размножение электронных возбуждений, находится вблизи энергии $E_{FE} + E_g$. Это свидетельствует о непосредственном участии свободных экситонов в формировании W -излучающих центров.

Спектр фотовозбуждения полосы W был впервые измерен и опубликован нами в работе [104].

Таким образом, в отличие от полосы M , поведение которой отражает главным образом эволюцию нейтральных локальных центров R_2^* (хотя термолюминесцентные исследования (рис. 3.3) свидетельствуют о наличии также (крайне слабого) рекомбинационного канала заселения M -состояний), спектры фотовозбуждения полос H и W , коррелирующие со спектрами термолюминесценции, определяются процессами электрон-дырочной рекомбинации, а сами эти полосы оказываются существенным образом связанными с локальными заряженными центрами R_2^+ .

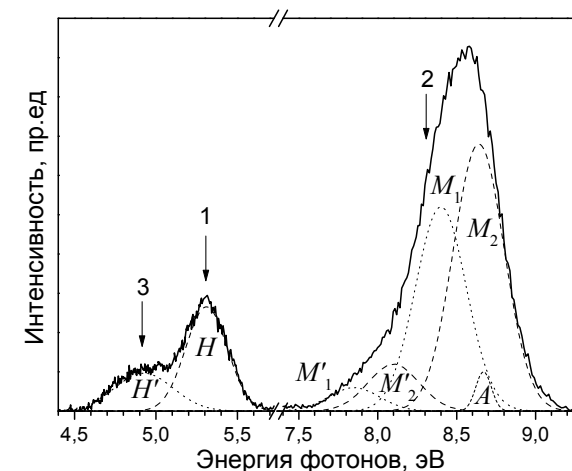


Рисунок 3.21 – Спектр фотолюминесценции криокристаллов криптона при $T = 5$ К и энергии возбуждения $h\nu = 14,2$ эВ. Стрелки указывают фотонные энергии, на которых записаны спектры возбуждения на рис. 3.20

Это различие отчетливо прослеживается при сравнении спектров возбуждения полос M , H и W в экситонной области фотонных энергий и спектра поглощения криокристаллов аргона [181], приведенных на рис. 3.23 [115]. Форма спектров возбуждения полос H и W воспроизводит все поверхностные (s) и объёмные (продольные $n = 1, 2, 3$ и поперечные L) особенности фотопоглощения. Противоположное поведение M -полосы

подчеркивает ветвление между конкурирующими процессами заселения нейтральных и заряженных локальных центров.

Учет рекомбинационных каналов существенно дополняет общую схему заселения молекулярных состояний в атомарных кристаллах, излучательный распад которых формирует молекулярные полосы люминесценции (рис. 3.24) [115].

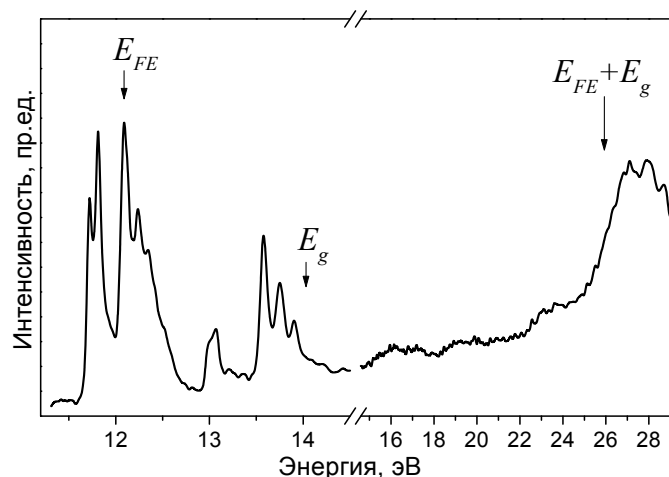


Рисунок 3.22 – Спектр фотовозбуждения полосы W криокристаллов аргона

На рис. 3.24 сплошными стрелками показана традиционная схема релаксации электронного возбуждения в атомарных криокристаллах: первичное возбуждение ВУФ-фотонами или низкоэнергетичными электронами создает электрон-дырочные пары; вторичные электроны вследствие неупругого рассеяния генерируют свободные экситоны, которые автолокализуются в состояния атомного R^* (не показаны на схеме) или молекулярного R_2^* типа вследствие сильной экситон-фононной связи в атомарных кристаллах.

Радиационный распад локализованных экситонов в объеме образца или десорбировавших с поверхности образца эксимеров формирует полосы M и W , соответственно. Кроме того, на схеме отмечены рассмотренные выше процессы локализации электронов и дырок и ионизации экситонов.

В дополнение к этим процессам, известным до начала нашей работы, на схеме пунктирными стрелками отмечены основные каналы заселения молекулярных состояний вследствие рекомбинации электронов и дырок, выявленные и изученные нами, и подтвержденные впоследствии независимыми исследованиями [277].

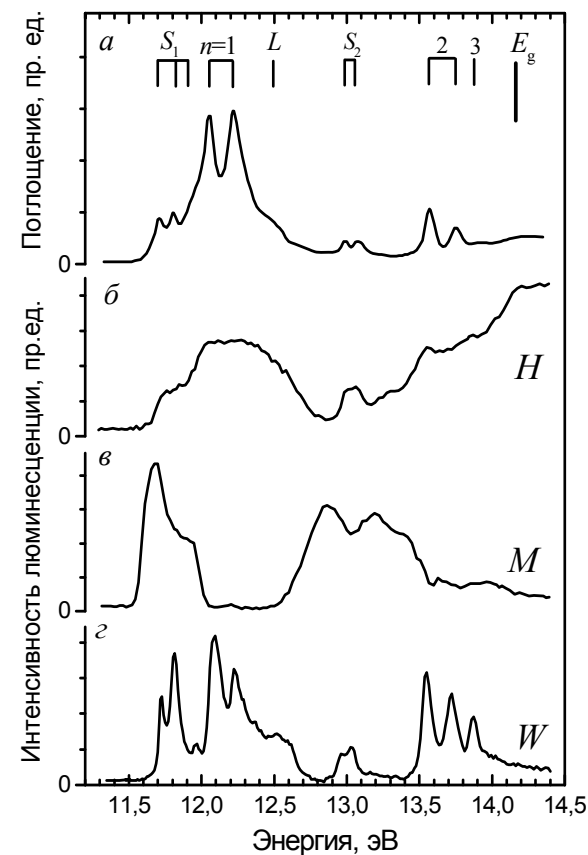


Рисунок 3.23 – Спектры криокристаллов Ar: a – спектр поглощения из [181], b – спектр возбуждения полосы H , v – спектр возбуждения полосы M , z – спектр возбуждения полосы W

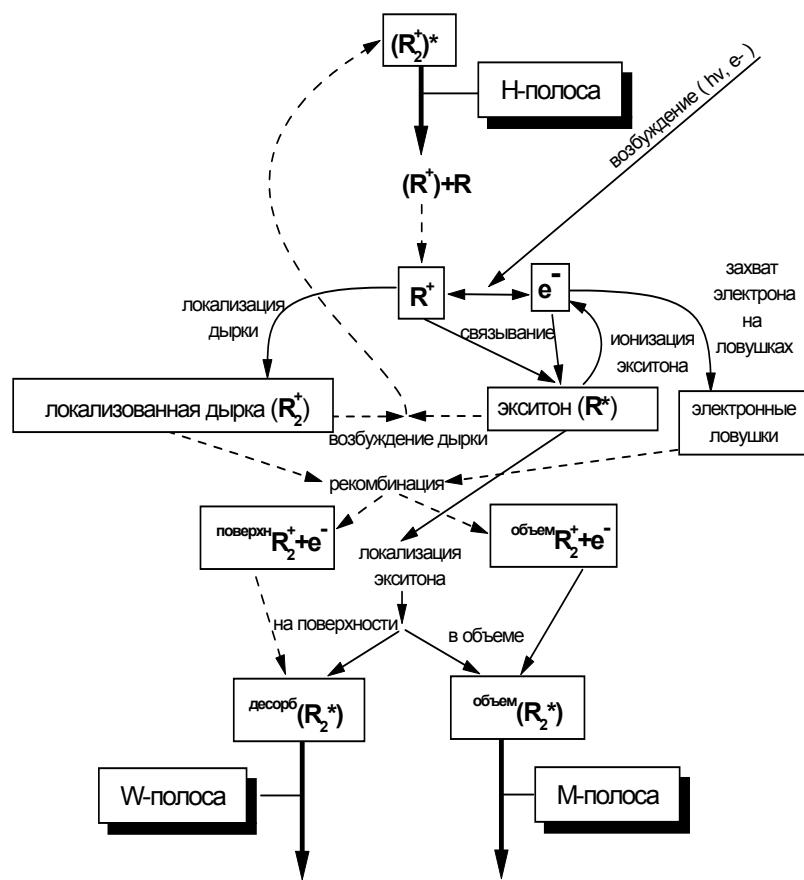
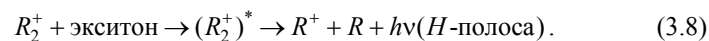


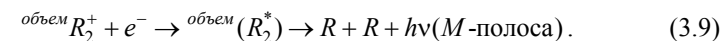
Рисунок 3.24 – Схема заселения молекулярных состояний в атомарных кристаллах

Формирование H -полосы происходит в результате распада локализованной дырки, возбужденной экситоном

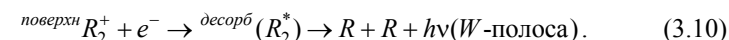


Предложенный механизм нашел подтверждение в работе [278] по изучению десорбции ионов Ag^+ из твердого аргона.

Рекомбинация электрона и локализованной дырки в объеме образца заселяет $\text{объем } R_2^*$ состояния с последующим излучением M -полосы



После рекомбинации электрона с дыркой, локализованной на поверхности образца, десорбируют эксимеры R_2^* с поверхности кристалла с последующим излучением W -полосы



Отдельно следует рассмотреть колебательную релаксацию электронной энергии внутри квазимолекулярного центра R_2^* . Поскольку колебательные частоты Ω центров R_2^* значительно превосходят фоновые частоты ω_D атомарных кристаллов ($\Omega^{\text{Xe}} = 3\omega_D^{\text{Xe}}, \Omega^{\text{Ne}} = 9\omega_D^{\text{Ne}}$ [6]), то колебательная релаксация таких центров невозможна в однофононных процессах и имеет принципиально многофононный характер.

Квантово-механическая теория ангармонического многофононного распада колебательно-возбужденного локального центра [190] была использована для объяснения особенностей колебательной релаксации в твердых ксеноне и криптона и экспериментального наблюдения "горячих" особенностей в спектрах их рентгенолюминесценции и фотолуминесценции при возбуждении образцов излучением эксимерного ArF лазера.

В эксперименте наблюдались слабые полосы в области 8,2 эВ и 9,8 эВ, для кристаллов ксенона и криптона, соответственно [279]. При этом, однако, линии излучения свободных экситонов зарегистрировано не было, что свидетельствовало о том, что дефектность образцов была высокой. Примечательно также, что в спектре фотолуминесценции "лучшего" из выращенных к настоящему времени образцов твердого ксенона [69] не было полос, приписываемых излучательному распаду "горячих" молекулярных состояний.

С другой стороны, в спектрах катодолюминесценции, в дополнение к линии люминесценции свободных экситонов E_{FE} , присутствует дополнительная полоса E_2 , интенсивность которой сильно зависит от кристаллического качества образца [8, 64] и дозы облучения.

Возможность влияния кристаллического качества образца на формирование "горячих" полос молекулярной люминесценции была проверена в экспериментах, в которых использовалась методика люминесцентной спектроскопии высокого разрешения при селективном фотовозбуждении синхротронным излучением образцов, выращенных методом быстрого изобарного роста (см. п. 2.1).

На рис. 3.25 приведены полученные спектры катодо- и фотолюминесценции [143].

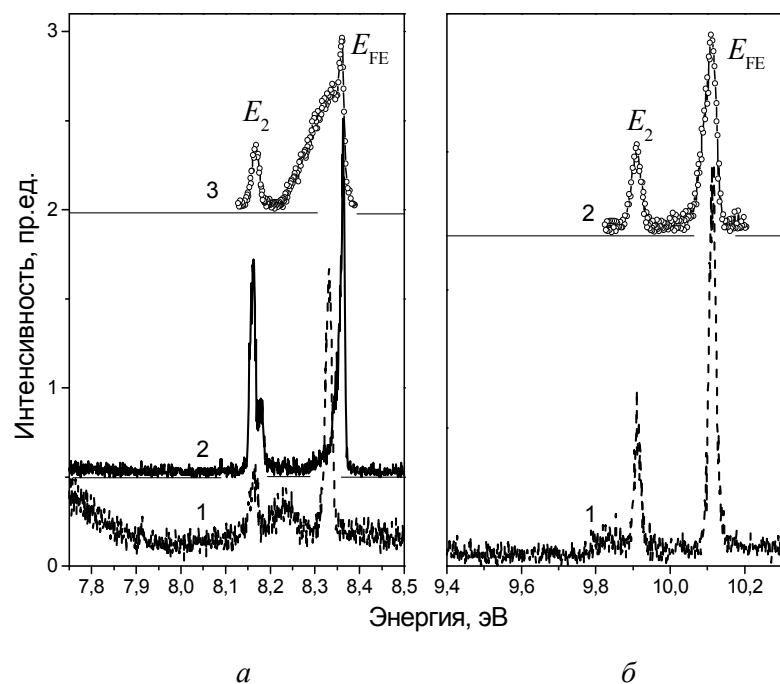


Рисунок 3.25 – Спектры горячей люминесценции: *а* – криокристаллов ксенона, *б* – криокристаллов криптона

Спектры фотолюминесценции (кривые 1 на рис. 3.25(а), 2 на рис. 3.25(а) и 1 на рис. 3.25(б)) и катодолюминесценции (кривые 3 на рис. 3.25(а) и 2 на рис. 3.25(б)) твердых ксенона (рис. 3.25(а)) и криптона (рис. 3.25(б)) записаны при $T = 10$ К (кривые 2 на рис. 3.25(а) и 3 на рис. 3.25(а) (3)), при $T = 45$ К (кривые 1 на рис. 3.25(б) и 2 на рис. 3.25(б)) и при $T = 60$ К (кривая 1 на рис. 3.25(а)). Полоса E_2 , расположенная при 8,16 эВ, присутствовала в низко- и высокотемпературных спектрах люминесценции твердого ксенона. В случае твердого криптона, эта полоса, расположенная при 9,9 эВ, отсутствовала при температурах $T < 20$ К. Дополнительные спектральные особенности при 8,23 эВ в спектре ксенона и при 9,84 эВ в спектре криптона также могут быть объяснены излучением "горячих" молекулярных состояний.

На рис. 3.26 и рис. 3.27 [137] представлены типичные спектры фотолюминесценции криокристаллов аргона и неона в области горячей молекулярной люминесценции и квазиатомной люминесценции.

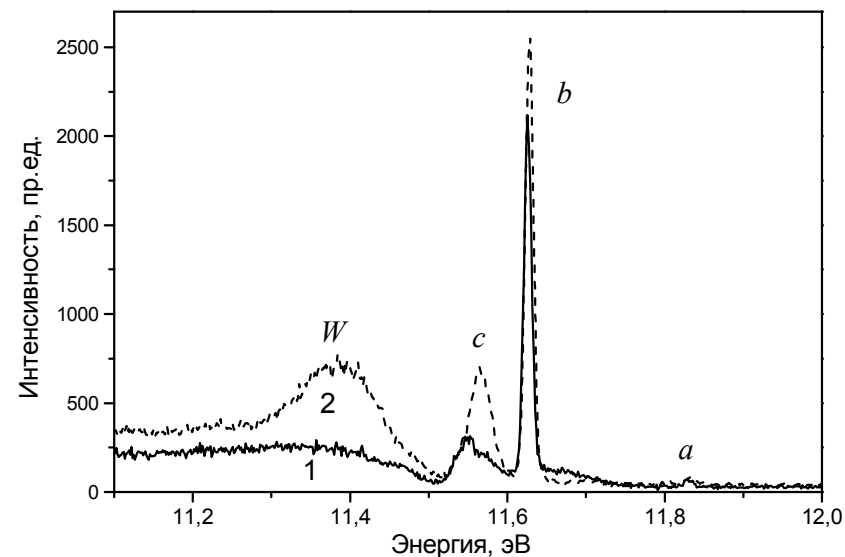


Рисунок 3.26 – Спектры фотолюминесценции криокристаллов Ar записанные при $T = 5$ К до (1) и после (2) облучения образца в течение 5 часов при температуре $T = 20$ К фотонами в диапазоне энергий 11–17 эВ

Природа полос c в спектрах аргона и неона до настоящего времени не определена, однако, наиболее вероятно, полосы c имеют ту же природу, что и полосы E_2 в спектрах твердых ксенона и криптона.

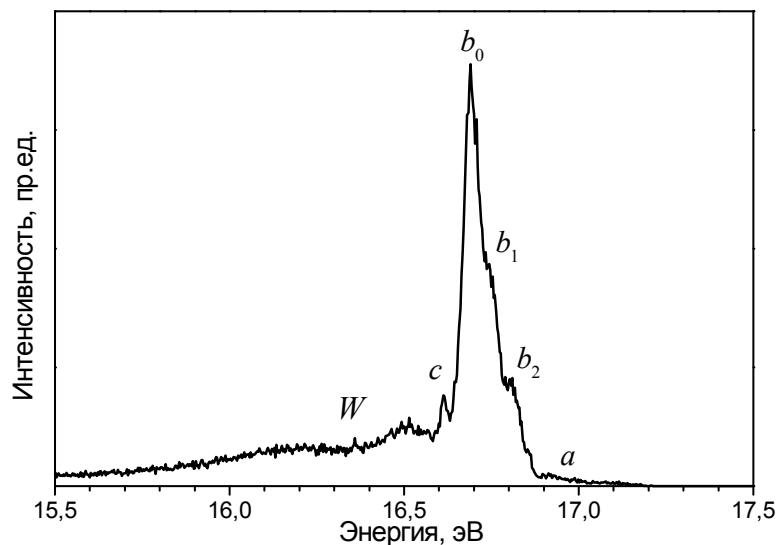


Рисунок 3.27 – Спектр фотолюминесценции кристаллов Ne при $T = 5$ К при возбуждении фотонами с энергиями $h\nu = 22,75$ эВ

W -полоса в спектре излучения твердых аргона и неона формируется главным образом "горячими" переходами в колебательно-возбужденных эксимерах R_2^* , десорбировавших с поверхности кристалла [68]. Остальная часть интенсивности W -полос является горячей молекулярной люминесценцией, происходящей в твердом теле.

Необходимо отметить, что полосы W имеют неэлементарную структуру, которая существенным образом зависит от способа выращивания образца и дозы облучения, что естественным образом влияет на ход колебательной релаксации возбужденных квазимолекул в твердом теле. Пример изменения формы W -полосы вследствие продолжительного облучения приведен на рис. 3.26.

3.5. ВЛИЯНИЕ ЛОВУШЕК РАЗЛИЧНОГО ТИПА НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ КАНАЛЫ

Известно, что релаксация электронных возбуждений в атомарных кристаллах сопровождается ветвлением релаксационных каналов [6]. В ходе релаксации экситон может быть свободным вплоть до момента излучательного перехода в основное состояние. Однако (за исключением уникального образца твердого ксенона с экстраординарным кристаллическим качеством [69]) вследствие сильного экситон-фононного взаимодействия экситоны преимущественно автолокализуются или локализуются на дефектах в состоянии молекулярного или атомарного типа, причем локализация в квазимолекулярные состояния R_2^* является доминирующим каналом локализации экситонов.

Как отмечалось выше, эксимерная квазимолекула R_2^* может образоваться в атомарном кристалле и вследствие рекомбинации автолокализованной дырки R_2^+ с электроном. Независимо от канала заселения состояния R_2^* , его излучательный распад формирует M -полосу.

С другой стороны, существование стабильных центров R_2^+ в решетке атомарных кристаллов обеспечивается компенсирующей локализацией электронов в ловушках вблизи дефектов решетки. Захват экситона на центре R_2^+ образует возбужденное состояние локализованной дырки, излучательный распад которого формирует H -полосу. Таким образом, в релаксации экситонов существует ветвление на M - и H -каналы, завершающиеся излучением M - и H -полос.

Кроме этих двух основных каналов существует дополнительный канал релаксации электронных возбуждений, связанный с неизбежным присутствием в образцах неконтролируемых примесей остаточных газов, которые осаждаются из объема экспериментальной камеры при росте кристаллов. Их концентрация в образцах чрезвычайно низка (менее $10^{-6}\%$), но их присутствие, как будет показано ниже, существенно усложняет релаксацию электронных возбуждений. Мы будем называть этот дополнительный канал релаксации "третьим" каналом в дополнение к M - и H -каналам. Наличие третьего канала проявляется при детальном рассмотрении спектров возбуждения M - и H -полос (рис. 3.28) [119]. Как

нии спектров возбуждения M - и H -полос (рис. 3.28) [119]. Как отчетливо видно на рисунке, при возбуждении образца фотонами с $E < E_g$, интенсивность M -люминесценции существенно превышает интенсивность H -люминесценции.

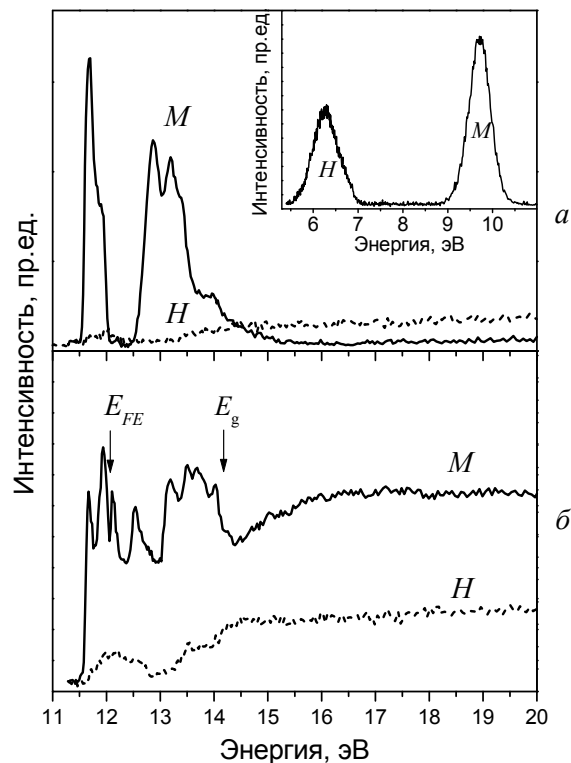


Рисунок 3.28 – Спектры фотовозбуждения полосы M (сплошная кривая) и полосы H (пунктир) криокристаллов аргона при $T = 5$ К: a – до облучения, b – после облучения образца нуль-порядком первичного монохроматора в течении 15 минут. На вставке: спектр фотолуминесценции твердого аргона при возбуждении фотонами с энергией $h\nu = 14,16$ эВ при $T = 5$ К

Однако, при увеличении энергии возбуждающих фотонов в область $E > E_g$, интенсивность M -люминесценции снижается более чем на поряд-

док, в то время, как интенсивность H -люминесценции возрастает более чем вдвое. Интегральная интенсивность люминесценции M - и H -полос при $E < E_g$ превышает интегральную интенсивность люминесценции при $E > E_g$ приблизительно вчетверо.

Резкое изменение интенсивности M -люминесценции при $E = E_g$ не имеет очевидного объяснения, поскольку возбуждение кристалла фотонами с энергиями $E < E_g$ создает экситоны, которые локализуются главным образом в состоянии молекулярного типа, а возбуждение кристалла в области энергий фотонов $E > E_g$, приводит к созданию электрон-дырочных пар, которые релаксируют либо в молекулярный квазион, либо рекомбинируют с образованием экситона, а он в свою очередь локализуется в молекулярное состояние.

Таким образом, при любом сценарии финальным этапом должно являться образование квазимолекулярного эксимера, и преодоление границы $E = E_g$ не должно радикальным образом сказываться на квантовом выходе M -люминесценции. Кроме того, общее снижение суммарной интенсивности M - и H -люминесценции свидетельствует о том, что существует дополнительный, третий, канал релаксации электронного возбуждения. Этот третий канал не связан непосредственно с дефектами кристаллической решётки. Это следует из того факта, что чем выше кристаллическое качество кристалла, тем более сильно проявляется третий канал.

На рис. 3.28 представлены спектры возбуждения M - и H -полос до (рис. 3.28(a)) и после (рис. 3.28(b)) интенсивного облучения образца, в результате которого в объёме кристалла была создана значительная концентрация точечных дефектов – пар Френеля (подробно дефектообразование в криокристаллах будет рассмотрено в главе 4). Облучение проводилось нуль-порядком первичного монохроматора с плотностью потока 10^{18} фотонов/см² в диапазоне энергий фотонов 5–20 эВ. Как видно из рис. 3.28 интегральная интенсивность M - и H -люминесценции в случае сильно дефектного кристалла в целом выше, чем в случае совершенного кристалла, при этом в дефектном образце эффект резкого снижения интенсивности люминесценции при росте энергии выше $E = E_g$ выражен намного слабее.

Единственным разумным предположением будет связать третий канал с локализацией экситонов на примесях, концентрация которых чрезвычайно низка (фактически неконтролируема), и которые попадают в образец при конденсации пленки из исходного газа или из остаточных газов в экспериментальной камере. Такого типа примеси неизбежно присутствуют даже в особо чистых газах и в высоковакуумных камерах [69] и, вследствие чрезвычайно низкой концентрации, могут быть зарегистрированы только особо чувствительными спектроскопическими методами с использованием селективного фотовозбуждения [69, 82, 198]. Локализация экситонов на примесях снижает интенсивность M - и H -люминесценции в хороших кристаллах. После облучения кристалла, возникшие дефекты решётки играют роль активаторов локализации экситонов в молекулярные состояния (усиливают M -люминесценцию) и ловушек для электронов (усиливая H -люминесценцию). Поэтому после облучения эффективность релаксации электронных возбуждений по третьему каналу снижается и интегральная люминесценция, сконцентрированная главным образом в M - и H -полосах, практически перестает зависеть от энергии.

152

Energy level diagram of an AlN crystal showing the formation of a self-trapped exciton (STE) and the resulting luminescence channels. The diagram includes energy levels for the valence band (E_g), conduction band (E_c), and the lowest state of the AlN (E_{FE}). It illustrates the capture of an electron (e^-) by a hole (R^+) to form a stable R_2^+ complex, which then transitions to a self-trapped exciton (R_2^*) state. This state can decay via the 'FE-channel' (Fe-канал) to produce FE luminescence, or via the 'M-channel' (M-канал) to produce M luminescence. The diagram also shows the 'third channel' (третий канал) involving impurities and small defects, and the 'F to M' (F to M) and 'M to F' (M to F) transitions (автолокализация).

В верхней части экситонной зоны это пересечение не изменяет энергетический спектр, поскольку смешивание состояний свободных и автолокализованных экситонов пренебрежимо мало [3]. Однако в нижней части зоны значительное смешивание приводит к существенному изменению энергетического спектра, которое показано на рисунке. В идеальном случае, когда в кристалле отсутствуют примеси, и когда нет заряженных цен-

тров типа R_2^+ , релаксация электронного возбуждения происходит одновременно по двум каналам.

Первый канал, обозначенный на рисунке как FE -канал, – это обычная термализация свободных экситонов вдоль дисперсионной кривой вплоть до дна экситонной зоны (обозначенной на рис. 3.29 как E_{FE}). Одновременно энергетическая релаксация происходит посредством последовательных переходов между квазимолекулярными колебательными уровнями (показанными на рис. 3.29 горизонтальными линиями).

Трансляционное движение квазиэксиммерного двуцентрового возбуждения превращает эти уровни в узкие поляронные зоны. При низких температурах такие тяжелые поляроны локализуются даже на мелких ловушках, всегда имеющих в реальных кристаллах, и превращаются в колебательно-возбужденные квазимолекулы, локализующиеся в фиксированных местах кристаллической решетки. Такой канал релаксации электронного возбуждения (обозначенный на рис. 3.29 как M -канал) завершается на нижайшем колебательном состоянии квазиэксиммера, формируя центр, который и называют молекулярным автолокализованным экситоном.

В верхней части экситонной зоны релаксация электронных возбуждений по FE - и M -каналам происходит независимо [3]. Но в нижней части экситонной зоны поляронная компонента экситона становится значительной [210], и экситон может локализоваться на мелкой ловушке. При низких температурах обмен между FE - и M -состояниями носит односторонний характер, поскольку локализованный полярон не может перейти обратно в состояние свободного экситона.

Именно поляронная компонента свободного экситона приводит к локализации его на мелких ловушках (не способных стимулировать локализацию действительно свободных экситонов без поляронной компоненты). Это приводит к подавлению FE -канала M -каналом при увеличении числа точечных дефектов кристаллической решетки и объясняет высокую чувствительность FE -люминесценции к структурному несовершенству образца [67, 69]. Отметим, что при высоких температурах возможна делокализация экситонного полярона [3, 210].

Рассмотрим теперь, какое влияние на ход релаксации электронного возбуждения окажет учет наличия в образце автолокализованных дырок и примесных атомов. Прежде всего, отметим, что после создания электрон-дырочной пары, дырка автолокализуется за время порядка 10^{-12} с, в то время как характерные времена термализации электронов лежат в области времен порядка 10^{-9} с [10]. Это приводит к тому, что электроны рекомбинируют главным образом с автолокализованными дырками (молекулярными ионами R_2^+), формируя автолокализованные экситоны R_2^* . Поэтому при фотонных энергиях возбуждения $E > E_g$ преимущественно происходит образование автолокализованных экситонов.

Свободные экситоны также образуются в результате рекомбинации свободных электронов и дырок или в процессе распада молекулярных ионов R_2^+ , но вероятность этих процессов намного ниже, хотя их наличие и позволяет исследовать особенности процессов энергетической релаксации электронов в зоне проводимости [66]. Поэтому для облегчения рассмотрения картины энергетической релаксации электронных возбуждений будем считать, что при поглощении фотонов с энергиями $E > E_g$ образуются только автолокализованные экситоны.

Это упрощение не сказывается сколько-нибудь заметным образом на квантовом выходе M -люминесценции [280], которая является главным индикатором процессов релаксации электронных возбуждений в области экситонных возбуждений в атомарных кристаллах.

Взаимодействие заряженного центра с экситонным поляроном, находящимся от него на расстоянии r , определяется соотношением

$$\frac{\alpha}{2r^4} = T, \quad (3.11)$$

где T – температура (в энергетических единицах), $\alpha \cong 4/9 \cdot \rho^4$ – поляризуемость экситона, создаваемая главным образом экситонным состоянием с радиусом ρ [3].

Сечение захвата экситона заряженным центром (в атомных единицах) будет иметь вид

$$\sigma_i = \pi r^2 \cong \frac{1.5\rho^2}{\sqrt{T}}. \quad (3.12)$$

Величина сечения существенным образом определяется энергией экситона, т.е. какой из членов экситонной прогрессии возбужден: для $n=1$ (нижайший экситон) $\rho \cong 5$ а.е., а для $n=3$ (близко к E_g) $\rho \cong 40$ а.е. Поэтому при $T = 10$ К, σ_i достигает величины порядка $4 \cdot 10^5$ а.е. вблизи E_g и уменьшается на два порядка с понижением энергии экситона.

Аналогичным образом зависит от энергии и сечение захвата экситона примесными молекулами. Сечение захвата экситона заряженной молекулой (донорного или акцепторного типа) имеет тот же характер, что и у R_2^+ центров (3.12). Нейтральная примесная молекула имеет меньшее сечение захвата, однако оно также увеличивается при возрастании энергии экситонов при приближении ее к E_g . Потенциал ван-дер-ваальсового притяжения экситона нейтральной молекулой имеет вид

$$U = -\frac{\Delta\alpha\rho^2}{r^6}, \quad (3.13)$$

где ρ – радиус экситона, $\Delta\alpha$ – разность поляризуемостей примесной молекулы и атома решетки. Эта разность обычно положительна вследствие низкой поляризуемости атомов инертных элементов. Вблизи E_g сечение захвата растет пропорционально $\sqrt[3]{\rho^2}$.

Совершенно иной характер имеет зависимость от энергии сечения захвата экситона мелкими дефектами решетки (центрами локализации) – сечение захвата возрастает при уменьшении энергии экситонов, начиная с E_g . Действительно, пространственный размер высокоэнергетичных экситонов намного превосходит характерные размеры точечных дефектов кри-

сталлической решетки. С уменьшением энергии соответственно уменьшается радиус экситона, и вероятность захвата экситона на мелком дефекте растет. Поэтому при понижении энергии фотовозбуждения, начиная с E_g , релаксация по M -каналу значительно усиливается за счет H -канала и третьего канала. В то же время, при фотовозбуждении с энергиями $E > E_g$ фотопродуцируемая дырка после автолокализации и рекомбинации с электроном образует экситонный полярон, чья релаксация идет по колебательным состояниям квазимолекулы, и который эффективно захватывается нейтральными и заряженными собственными и примесными центрами. Это объясняет низкую интенсивность M -полосы при фотовозбуждении образцов выше E_g .

При фотовозбуждении ниже дна зоны проводимости непосредственно создается свободный экситон, который в случае совершенных кристаллов быстро релаксирует на дно экситонной зоны, где автолокализуется. Поэтому, при энергиях возбуждения $E < E_g$ доминирует канал релаксации, завершающийся испусканием M -люминесценции. В случае образцов с большой концентрацией дефектов, выполняющих роль центров локализации экситонов, поведение M -люминесценции не претерпевает такого радикального изменения, как в случае кристаллов с малым содержанием дефектов.

Одиночные точечные дефекты (малые дефекты) способны стимулировать локализацию экситона, но глубина создаваемой ими ловушки не достаточна для локализации электрона. Агрегаты точечных дефектов (большие дефекты) создают ловушки, глубина которых позволяет электрону локализоваться, тем самым обеспечивая стабильность автолокализованных дырок. Концентрацию малых и больших дефектов можно изменять, проводя отжиг кристалла и облучая образцы. Результат такого эксперимента представлен на рис. 3.30.

Спектры возбуждения M - и H -полос были последовательно записаны для одного и того же образца твердого аргона в трех состояниях:

- 1) сразу после выращивания (образец содержал достаточно высокую концентрацию исходных дефектов);

- 2) в промежуточном состоянии после длительного отжига при 23 К, что уменьшило концентрацию как малых, так и больших дефектов;
- 3) в конечном состоянии после облучения его фотонами с плотностью 10^{17} фотонов/см², достаточной для того, чтобы повысить концентрацию точечных дефектов до первоначального уровня.

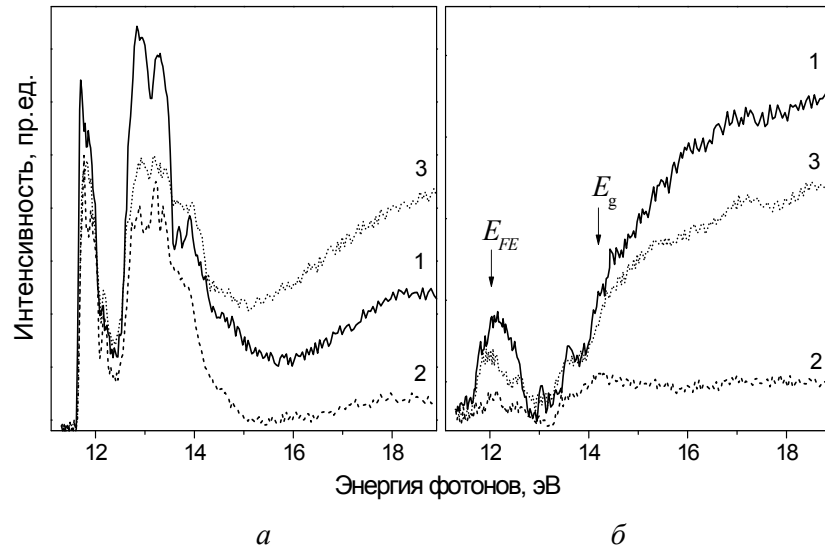


Рисунок 3.30 – Эволюция спектров возбуждения кристаллов аргона: *a* – спектры *M*-полосы, *б* – спектры *H*-полосы. 1 – исходный спектр; 2 – после отжига при $T = 23$ К; 3 – после последующего фотонного облучения

Механизмы образования пар Френкеля при локализации экситонов и методы контроля дефектности образцов по соотношению интенсивностей компонент *M*-полосы будут подробно рассмотрены в главе 4.

Следует обратить внимание на тот факт, что в диапазоне энергий $E > E_g$ как *M*-, так и *H*-люминесценция чувствительны к концентрации дефектов решётки, обе растут с повышением степени дефектности образца. Однако в финальном состоянии (спектр 3 на рис. 3.30) относительная

интенсивность *M*- и *H*-люминесценции иная, чем в начальном состоянии 1.

Фотонное облучение кристалла создает главным образом точечные дефекты – доминирующий рост *M*-полосы превысил начальную интенсивность. Однако экситонно-стимулированная агрегация дефектов происходит с заметно меньшей эффективностью – *H*-полоса не достигла исходного уровня интенсивности.

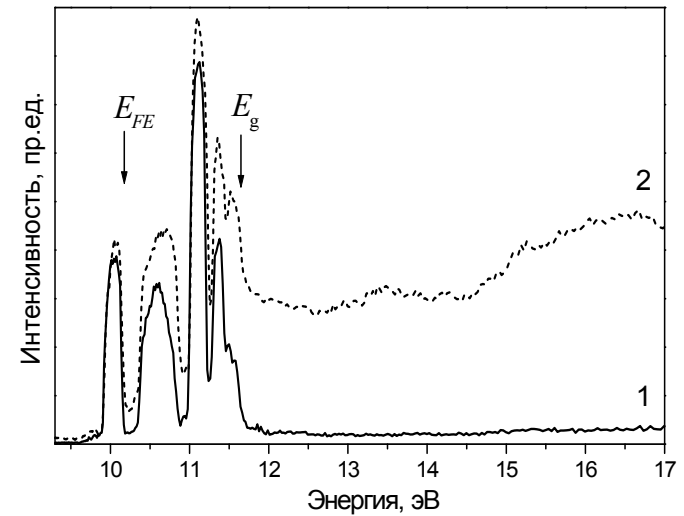


Рисунок 3.31 – Спектр фотовозбуждения *M*-полосы кристалла криптона с примесью 0,005% ксенона записанный при $T = 5$ К до (кривая 1) и после (кривая 2) длительного отжига при $T = 40$ К

В другом эксперименте роль центров, стимулирующих локализацию экситонов, играли не дефекты структуры решётки, а примеси замещения – атомы Хе в решётке кристаллов Кг (рис. 3.31) [119].

Такая примесь слабо деформирует кристаллическое окружение, с другой стороны, поляризуемость ксенона почти вдвое выше поляризуемости Кг, и примесные атомы притягивают к себе экситонные поляроны, стимулируя их локализацию.

В эксперименте исходная концентрация структурных дефектов решётки была значительно снижена вследствие отжига образца. Концентрация же примесных атомов Хе не изменилась. Поэтому число ловушек для электронов сократилось, и эффективность H -канала выше E_g снизилась, следовательно, релаксация возбуждения происходила по M -каналу, стимулированному локализацией экситонов вблизи примесных атомов ксенона.

Кроме того, отжиг кристаллов при нагреве стимулирует диффузию легких примесей (CO , NO , O_2 , N_2), снижая их концентрацию в образце. Это способствует подавлению третьего, примесного, канала. В то же время тяжелая примесь Хе остается в кристалле, стимулируя локализацию экситонов в молекулярные состояния.

ГЛАВА 4

ЭКСИТОННЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ

Релаксация электронных возбуждений в твердом теле сопровождается разнообразными излучательными и безызлучательными переходами. Сложная иерархия процессов генерации, взаимного преобразования и локализации электронов, дырок и экситонов происходит одновременно по многим каналам с участием собственных и примесных нейтральных и заряженных центров. Безызлучательные переходы происходят, главным образом, путем передачи энергии фононной подсистеме кристалла, т.е. сопровождаются тепловыделением. Помимо размена энергии электронного возбуждения на большое число малых атомных осцилляций (фононов), существуют также безызлучательные переходы, сопровождающиеся большими (по сравнению с постоянной решётки) смещениями малого числа атомов, приводящими к образованию дефектов решётки. Именно процессы, приводящие к разрыву межатомных связей одного атома с окружающей его кристаллической решёткой, являются элементарными составляющими массовой диффузии, десорбции и твердотельных химических реакций.

Зонные электронные возбуждения (свободные электроны, дырки, экситоны) не могут стимулировать непосредственно создание дефектов, поскольку их время жизни на данном узле решётки $\tau_s \sim B^{-1}$ (B – полуширина соответствующей зоны) существенно меньше, чем время смещения атомов из положения равновесия $\tau_D \sim \omega_D^{-1}$ (ω_D – частота Дебая). При локализации зона резко сужается, и τ_s становится равным времени жизни τ_e

локализованного электронного возбуждения в кристалле. Если энергия ΔE , высвобождаемая в непосредственной близости локализованного электронного возбуждения при его распаде или трансформации, больше пороговой энергии E_d , необходимой для смещения атома в междоузельное положение, то в решётке может быть образован стабильный долгоживущий дефект. Необходимо подчеркнуть, что при локализации электронного возбуждения возможно образование только точечного дефекта. В объёме кристалла такими дефектами являются пары Френкеля (вакансия и междоузельный атом), отличающиеся расстоянием между компонентами генетически связанных пар. Таким образом, энергетический и временной критерии образования дефектов, стимулированного электронными возбуждениями:

$$\Delta E > E_d, \quad (4.1)$$

$$\tau_s \gg \tau_D. \quad (4.2)$$

В данной главе излагаются экспериментальные результаты изучения модификации кристаллической структуры атомарных кристаллов вследствие образования точечных дефектов в решётке, индуцированных формированием квазимолекулярных электронных возбуждений.

4.1. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЦЕНТРЫ В АТОМАРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛАХ

Квазимолекулярная локализация экситонов в крио кристаллах инертных элементов, сопровождающаяся значительным энерговыделением в окружающую кристаллическую решётку, была первым процессом, в котором были зарегистрированы процессы образования точечных дефектов в атомарных крио кристаллах, стимулированные локализацией электронных возбуждений.

Сама полоса M люминесценции квазимолекулярных автолокализованных экситонов является неэлементарной. Эксперименты, проведенные с образцами различного кристаллического качества показали, что положение, полуширина и форма полос автолокализованной люминесценции

атомарных крио кристаллов зависит от способа выращивания образца и от того, каким радиационным и термическим воздействиям был подвергнут образец перед записью спектров люминесценции [98, 99, 107, 108, 113, 114, 118, 125, 126, 131, 136, 137].

Для примера на рис. 4.1 приведены спектры фото- и катодолуминесценции полосы M образцов крио кристаллов аргона, выращенных методами медленного (рис. 4.1 (а) и (в)) изобарического роста при $T = 55$ К и быстрого (рис. 4.1 (б) и (г)) изобарического роста при $T = 10$ К (см. п. 2.1), что позволило вырастить "хорошие", оптически прозрачные образцы, имеющие крупноблочную структуру (рис. 4.1 (а) и (в)), и "плохие", непрозрачные, мелкодисперсные образцы [96, 98, 99].

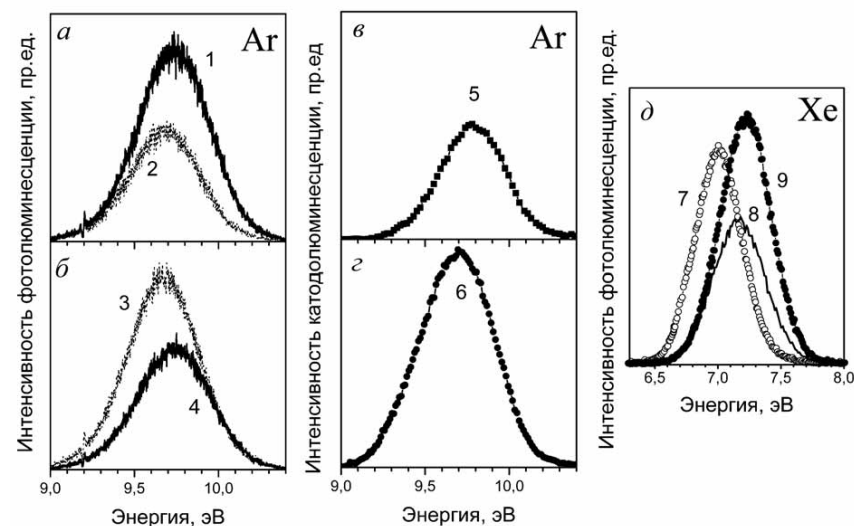


Рисунок 4.1 – Спектры люминесценции M -полосы крио кристаллов Аг и Хе: а–г – M -полосы в спектрах фото- (а) и (б) и катодолуминесценции (в) и (г) образцов твердого аргона, д – M -полоса фотолюминесценции твердого ксенона

Спектры записаны при $T = 5$ К. Фотонные энергии возбуждения: $h\nu = 11,71$ эВ (кривые 2 и 3), $h\nu = 14,16$ эВ (кривые 1 и 4). Отметим сразу, что подобный переход от "хорошего" к "плохому" кристаллу может быть проведен и на одном образце в результате длительного его облучения лю-

бым видом радиации с энергиями частиц, превышающими энергию создания нижайшего экситонного состояния $\Gamma(3/2)$, $n=1$.

В спектрах катодолуминесценции (рис. 4.1 (в) и (г)) отчетливо виден сдвиг максимума полосы M в область меньших энергий при снижении кристаллического качества образца. В спектрах фотолуминесценции образцов с низким кристаллическим качеством (рис. 4.1(б)) также более явно выражено низкоэнергетичное плечо полосы M .

Аналогично изменяются спектры люминесценции криокристаллов ксенона (рис. 4.1(д)) и криптона (рис. 4.2) [106, 108, 118].

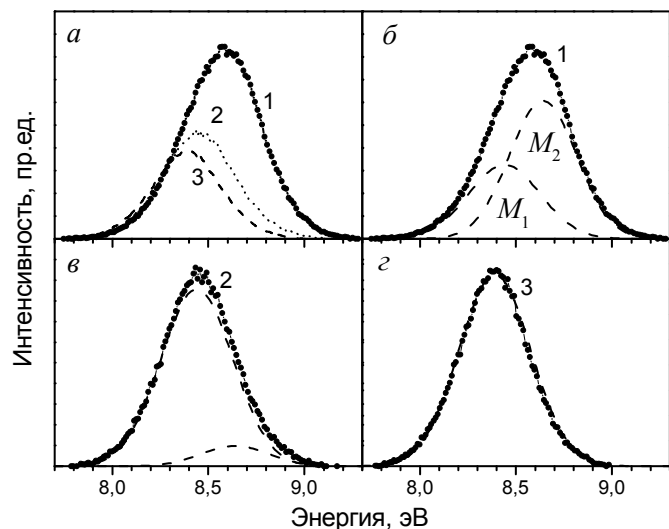


Рисунок 4.2 – Структура полосы M криокристаллов Кг при $T = 6$ К при селективном возбуждении фотонами с энергиями: 1 – $h\nu = 10,6$ эВ; 2 – $h\nu = 10,14$ эВ; 3 – $h\nu = 10,03$ эВ

Криокристаллы ксенона были выращены при $T = 5$ К. Возбуждение проводилось фотонами с энергиями $h\nu = 8,25$ эВ (рис. 4.1, кривая 7) и $h\nu = 8,96$ эВ (рис. 4.1, кривые 8 и 9). Спектры были записаны до (рис. 4.1, кривые 7 и 8) и после (рис. 4.1, кривая 9) отжига образца. В образцах ксенона, выращенных методом медленного изобарического роста при

$T = 110$ К [88], интенсивность полосы свободных экситонов (FE) была сравнима с интенсивностью полосы M , что свидетельствовало о том, что данные образцы имеют крупноблочную структуру и малое количество исходных дефектов. В образцах же, выращенных при $T = 10$ К [88], интенсивность люминесценции свободных экситонов была на два порядка ниже интенсивности люминесценции автолокализованных экситонов. При этом положение максимума и полуширина полосы M в сильной степени зависели от качества кристалла.

В криокристаллах криптона положение и форма полосы M также существенно зависит от энергии возбуждающих фотонов (рис. 4.2(а) и рис. 4.3(а)).

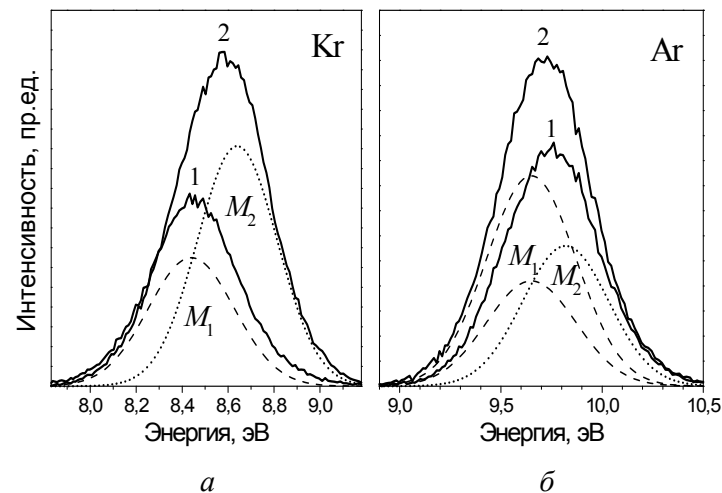


Рисунок 4.3 – Структура спектров квазимолекулярной люминесценции: а – криокристаллов криптона, б – эволюция M -полосы криокристаллов аргона

На рис. 4.3(а) спектры полосы M криокристаллов Кг записаны при $T = 6$ К при селективном возбуждении фотонами с энергиями $h\nu = 10,02$ эВ (рис. 4.3(а), кривая 1) и $h\nu = 10,6$ эВ (рис. 4.3(а), кривая 2). На рис. 4.3(б) показана эволюция M -полосы криокристаллов Ар при $T = 15$ К в результате облучения образца синхротронным излучением, используя нуль-порядок первичного монохроматора: до (рис. 4.3(б), кри-

вая 1) и после (рис. 4.3(б), кривая 2) облучения. Пунктиром показана эволюция M_1 компоненты, точками – эволюция M_2 -компоненты (нет изменений).

Весь комплекс фото- и катодолуминесцентных данных свидетельствует о том, что полосы M в излучении атомарных кристаллов не элементарны. Каждую из них можно аппроксимировать двумя гауссианами – низкоэнергетичной компонентой M_1 и высокоэнергетичной компонентой M_2 . Компонента M_2 доминирует в люминесценции образцов высокого кристаллического качества. Спектры образцов, содержащих большое количество дефектов решётки определяются в основном дефектной компонентой M_1 . Компонента M_2 излучается экситонами, автолокализованными в регулярной решётке (M_2 -центры), в то время, как компонента M_1 излучается квазиэкимерными центрами (M_1 -центрами), которые создаются при локализации экситонов с участием дефектов решётки.

Трансформация полосы M , которая наблюдается в результате отжига образца (рис. 4.1(д)) или его облучения, приводящего к деградации кристаллической структуры (рис. 4.3(б)), полностью описывается перераспределением интенсивности между двумя ее компонентами. Спектроскопические характеристики компонент – их энергетические положения и полуширины – приведены в табл. 4.1 [161, 264].

Таблица 4.1 – Энергетическое положение и полуширина компонент M -полос люминесценции атомарных криокристаллов.

	Xe		Kr		Ar	
	M_1	M_2	M_1	M_2	M_1	M_2
Положение, эВ	7,05	7,22	8.44	8.64	9.65	9.82
Полуширина, эВ	0,3	0.3	0.44	0.41	0.52	0.5

Представление о существовании двух компонент, формирующих полосы квазиэкимерной люминесценции атомарных кристаллов, позволило однозначно интерпретировать эволюцию спектров как чистых атомарных кристаллов, так и спектры примесных систем. Так, например, на рис. 4.4 представлено разложение на компоненты спектра молекулярной

люминесценции образца кристаллического криптона с примесью 0,005% ксенона [92, 93]. В спектре доминирует полоса M формируемая переходами в центре Kr_2^* , красное плечо вблизи 8 эВ связано с радиационным распадом гетероядерных эксимерных комплексов $(XeKr)^*$ (полоса M'), и, наконец, в низкоэнергетичной части спектра присутствует слабая полоса M'' , соответствующая переходам из квазиэкимерных состояний Xe_2^* .

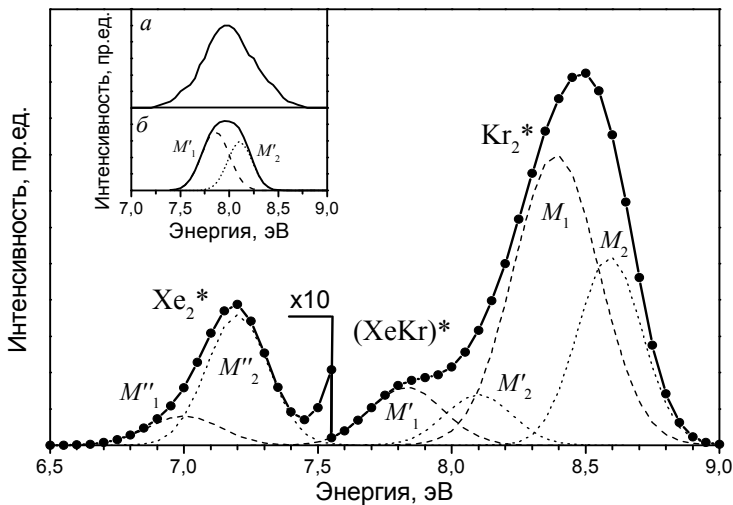


Рисунок 4.4 – Структура спектра молекулярной люминесценции твердого криптона с примесью ксенона. Вставка: сравнение полосы излучения молекулярного центра $(XeKr)^*$: a – измеренного в работе [281]; b – реконструированного, согласно нашим данным

Полоса люминесценции M' , также как и M -полосы чистых криокристаллов ксенона и криптона, имеет дублетную структуру, ее компоненты M'_1 и M'_2 расположены при 7,85 и 8,1 эВ с полуширинами 0,33 и 0,29 эВ, соответственно. Существование в системе $XeKr$ трех типов молекулярных центров Xe_2^* , Kr_2^* , и $(XeKr)^*$, спектры люминесценции которых имеют дублетную структуру, позволило в дальнейшем использовать ее для исследования процессов формирования точечных дефектов кристаллической решётки вследствие процессов релаксации электронных возбуждений.

Прямым подтверждением справедливости предположения о природе компонент M_1 и M_2 молекулярных полос, образующихся в ходе радиационного распада квазиэкимерных состояний, локализованных вблизи дефектов или в объёме совершенной решётки, соответственно, было бы измерение спектров возбуждения люминесценции этих компонент при селективном фотовозбуждении. Однако сильное перекрытие этих полос позволяло только частично разделить вклады компонент M_1 и M_2 в спектр возбуждения M -полосы.

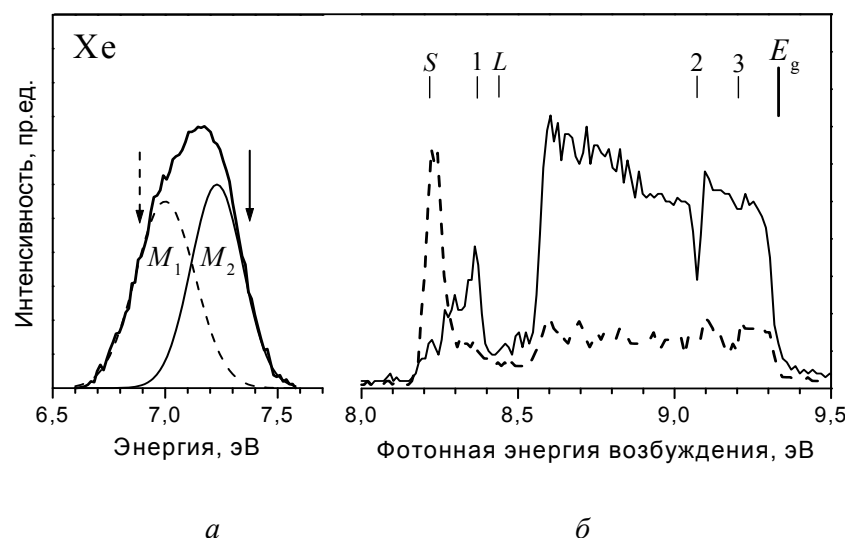


Рисунок 4.5 – Спектры кристаллов Хе при $T = 5$ К: a – спектр люминесценции, b – спектры возбуждения для значений энергий, отмеченных на (a) стрелками

Для этого был использован так называемый "red-blue sides" метод разделения полос (RBS-метод) [69]. Суть его состоит в том, чтобы записывать спектры возбуждения M -полосы на красном и голубом её плечах, минимизируя тем самым вклад высоко- и низкоэнергетичной компоненты, соответственно (рисунки 4.5–4.7) [100].

На рис. 4.5 представлен результат такого эксперимента для кристаллов ксенона. Спектры возбуждения компонент M_1 и M_2 записаны для

значений энергий люминесценции 6,88 и 7,38 эВ, соответственно. В верхней части рисунка отмечены положения поверхностного (S), триплетных поперечных ($n = 1, 2, 3$) и продольного (L) экситонов (табл. 1.3). Компонента M_1 интенсивнее всего возбуждается в области энергий ниже дна нижней экситонной зоны. Компонента же M_2 отслеживает все особенности энергетического спектра экситонов в ксеноне (рис. 1.5).

Спектры возбуждения компонент молекулярной люминесценции кристаллов криптона, измеренные RBS-методом, показаны на рис. 4.6 [100].

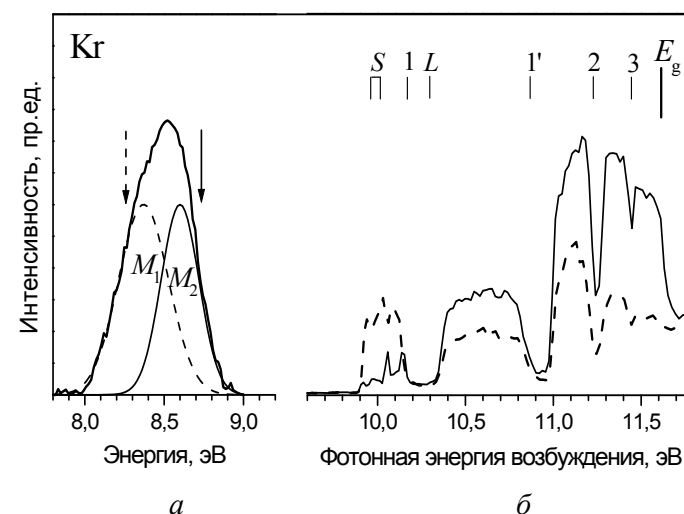


Рисунок 4.6 – Спектры кристаллов Кг при $T = 5$ К: a – спектр люминесценции, b – спектры возбуждения для значений энергий, отмеченных на (a) стрелками

В левой части рис. 4.6 представлено разложение M -полосы на компоненты. Спектры возбуждения компонент M_1 и M_2 записаны для значений энергий люминесценции 8,26 и 8,7 эВ, соответственно. В верхней части рисунка отмечены положения поверхностных (S), поперечных триплетных ($n = 1, 2, 3$) и синглетного ($n = 1'$); и продольного (L) экситонов (табл. 1.3). Так же, как и в случае твердого ксенона, интенсивность компоненты M_1 превышает интенсивность компоненты M_2 при возбуждении в

области энергий ниже дна нижайшей экситонной зоны. В остальной области экситонных возбуждений качественное поведение спектров возбуждения компонент не проявляет существенных отличий.

Для спектров возбуждения компонент M -полосы кристаллов аргона, записанных RBS-методом (рис. 4.7), также характерно доминирование компоненты M_1 в области энергий $E < E_{FE}$ (где E_{FE} – энергетическое положение дна нижайшей $\Gamma(3/2)$, $n=1$ экситонной зоны, обозначенной на рис. 4.7, цифрой "1") [100].

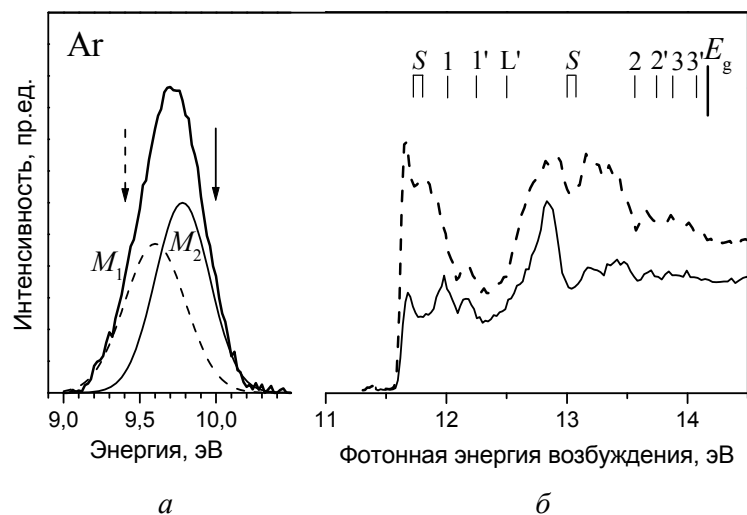


Рисунок 4.7 – Спектры кристаллов Ar при $T = 5$ К: a – спектр люминесценции, b – спектры возбуждения для значений энергий, отмеченных на (a) стрелками

Спектры возбуждения компонент M_1 и M_2 кристаллов Ar записаны для значений энергий люминесценции 9,46 и 10,0 эВ, соответственно. В верхней части рис. 4.7 отмечены положения поверхностных (S), поперечных триплетных ($n=1,2,3$) и синглетных ($n=1',2',3'$); и продольного (L') экситонов (табл. 1.3).

Таким образом, мы видим, что для кристаллов ксенона, криптона и аргона сильное перекрытие компонент M -люминесценции не дает

возможность разделить их спектры возбуждения и позволяет сделать только качественный вывод о том, что компонента M_1 , поскольку она возбуждается ниже дна экситонной зоны, по-видимому, излучается квази-экситерными центрами, расположенными в дефектных областях решетки.

Восстановить спектры возбуждения компонент молекулярной люминесценции возможно только записав последовательно спектры молекулярной люминесценции, разложив их на компоненты и построив зависимость интенсивности этих компонент от энергии возбуждения.

При этом необходимо учитывать тот факт, что, как было показано выше, форма спектров возбуждения полос M существенным образом определяется наличием в образце примесей остаточных газов, локальных заряженных центров и дефектов кристаллической решетки, что, в свою очередь, определяется способом выращивания образца и тем, каким образом, частицами каких энергий, при какой температуре и как долго проводилось облучение образца. Все спектральные особенности изменяют свою интенсивность в ходе облучения кристаллов. Такого рода поведение будет подробно рассмотрено в следующей главе. Сейчас же заметим, что для восстановления спектров возбуждения компонент M_1 и M_2 запись спектров молекулярной люминесценции образцов ксенона, криптона и аргона производилась после насыщения всех дозовых эффектов.

Восстановленные таким образом спектры возбуждения молекулярной люминесценции представлены на рис. 4.8 [125, 127]. В верхней части рис. 4.8 представлены спектры фотовозбуждения M -полос кристаллов Хе, Кг и Ar, записанные в максимуме полос (сплошная линия) и восстановленные спектры возбуждения компонент M_1 (●) и M_2 (○). Положения объёмных поперечных (1, 1', 2, 3), объёмных продольных (L, L'), поверхностных (S_1, S_2) экситонов, и дна зоны проводимости (E_g) указаны на рис. 4.8 согласно табл. 1.3.

Каждый из восстановленных спектров характеризуется пороговой энергией (E_1 или E_2), начиная с которой возбуждается соответствующая полоса. Разность $E_{FE} - E_1$ возрастает с уменьшением атомного веса и достигает значений 0,18 эВ для ксенона, 0,3 эВ для криптона и 0,45 эВ для ар-

гона. Величины пороговых энергий E_1 и E_2 для кристаллов ксенона, криптона и аргона приведены в табл. 4.2.

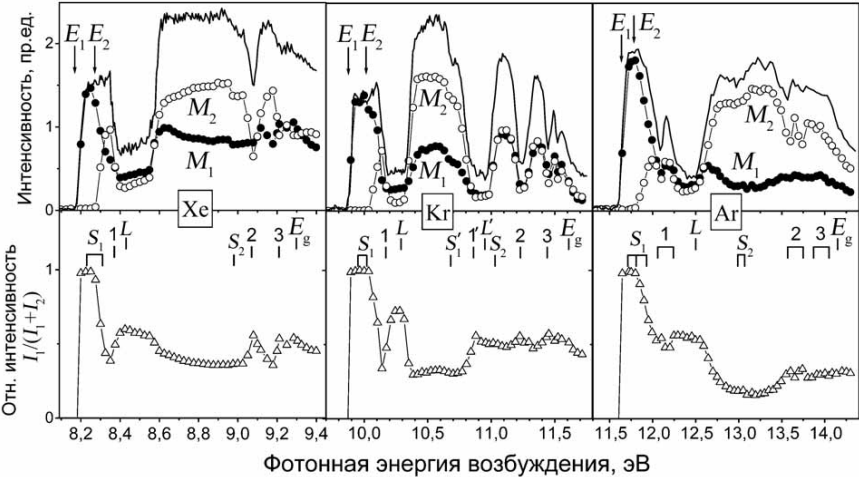


Рисунок 4.8 – Спектры фотовозбуждения M -полос кристаллов Xe, Kr и Ar (вверху) при $T = 7$ K и спектры возбуждения компонент M_1 (●) и M_2 (○). Нижний ряд – вклад M_1 -полосы в общую интенсивность M -полосы.

Для всех атомарных кристаллов спектры возбуждения показывают, что полоса M_1 преимущественно возбуждается в области энергий ниже $n = 1$ экситона, а в диапазоне энергий $E_1 < E_2$ в спектре наблюдается только M_1 полоса. Примеры этого приведены на рис. 4.1, кривые 2 и 3, для кристаллов аргона, на рис. 4.3(а), кривая 1, для кристаллов криптона и на рис. 4.1, кривая 7, для кристаллов ксенона.

Спектры возбуждения полос M_2 повторяют все детали экситонного спектра, в то время, как спектры возбуждения компонент M_1 существенно менее чувствительны к особенностям строения экситонных зон. Отношение $\frac{I_1}{I_1 + I_2}$, которое характеризует вклад компоненты M_1 в суммарную интенсивность M -полосы и исключает вариации интенсивности вследствие изменений коэффициента поглощения, ясно демонстрирует подобие

во взаимном поведении компонент M_1 и M_2 во всех трех случаях. Такое отличие в спектрах возбуждения компонент M_1 и M_2 отражает различие в процессах заселения квазиэкимерных состояний, радиационный распад которых формирует эти компоненты.

Формирование M_2 -центров происходит вследствие автолокализации свободных экситонов в регулярной решётке. При возбуждении образцов в диапазоне энергий $E_1 < E < E_2$, который существенно ниже дна экситонной зоны, свободные экситоны не образуются, но происходит непосредственное заселение M_1 -центров.

Таблица 4.2 – Пороговые энергии возбуждения M_1 и M_2 компонент в атомарных кристаллах

	Xe	Kr	Ar
E_1 , эВ	8,18	9,87	11,61
E_2 , эВ	8,28	10,03	11,81

Таким образом, в решётке атомарных кристаллов существуют молекулярные центры, которые не сформированы вследствие автолокализации свободных экситонов, а образуются в реальных кристаллах вблизи дефектов решётки, и поглощение в которые формирует низкоэнергетичные компоненты квазиэкимерной люминесценции атомарных кристаллов. Квазимолекулярное состояние может образоваться ещё в основном состоянии кристалла вследствие сближения атомов решётки из-за термического разупорядочения кристаллической решётки [282]. Вблизи дефектов решётки амплитуда локальных термических флуктуаций положений атомов выше, чем в регулярной решётке. Это обеспечивает возможность реализации механизма формирования состояний квазимолекулярного типа, ответственных за молекулярную локализацию ещё в основном состоянии кристалла [27]. Поглощение света такими состояниями приводит к образованию квазиэкимерных центров вблизи дефектов кристаллической структуры. Подробнее эти эффекты будут рассмотрены в главе 5.

Увеличение концентрации дефектов приводит к разгоранию "дефектных" компонент M_1 . Например, интенсивное фотонное облучение образцов нуль-порядком первичного монохроматора в течение 15 мин, используя дифракционную решётку первичного монохроматора в режиме зеркального отражения (см. п. 2.1), индуцировало образование дефектов решётки, что в случае, представленном на рис. 4.3(б), привело к удвоению интенсивности M_1 компоненты. В то же время интенсивность компоненты M_2 не изменилась, поскольку процессы автолокализации начинают чувствовать повышение концентрации дефектов только в том случае, когда расстояние между дефектами уменьшится до величины порядка длины свободного пробега экситонов.

Качественно степень дефектности образца можно оценивать как по соотношению интенсивностей люминесценции молекулярных компонент, так и по соотношению интенсивностей люминесценции свободных и автолокализованных экситонов [88].

Возбуждение компоненты M_1 преимущественно происходит в диапазоне $E_1 < E < E_2$. В этом же диапазоне энергий расположены поверхностные возбуждения. При этом нужно отметить, что поверхностное поведение демонстрируют не только центры, расположенные на границе кристалл-вакуум, но и центры, расположенные внутри образца на межблочных границах кристаллитов или на поверхности вакансионных кластеров и микропор. Закономерно возникает вопрос о том, как распределены по объёму образца центры, излучающие дефектную компоненту M_1 люминесценции.

Катодолюминесцентный метод исследования возбужденных центров обладает одним несомненным преимуществом – он обеспечивает возможность "зондировать" образец по глубине, изменяя энергию возбуждающих электронов (см. п. 2.2) и анализируя излучение различных центров как функцию их расстояния от поверхности кристалла. Мы измерили зависимость интенсивности компонент M_1 и M_2 от энергии электронов в диапазоне 0,5–3 кэВ (рис. 4.9(а) и (в)). Экспериментальные данные для кристаллов ксенона представлены на рис. 4.9 символами (●) для компоненты M_2 и (Δ) для компоненты M_1 [127]. Для сравнения на этом же рисунке по-

казаны рассчитанные зависимости интенсивности компонент молекулярной люминесценции от энергии возбуждающих электронов для центров, равномерно распределенных по объёму образца (рис. 4.9(в), кривая 1), и для излучающих центров, расположенных в приповерхностной области кристалла (рис. 4.15(в), кривая 2).

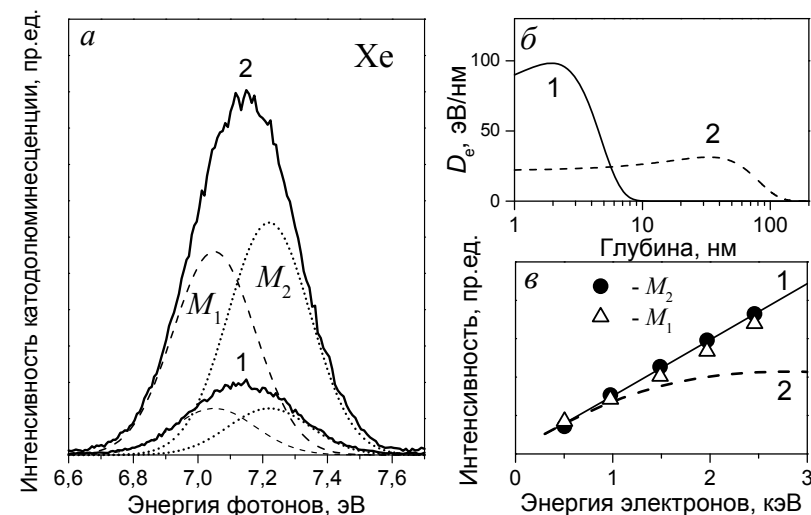


Рисунок 4.9 – Пространственное распределение молекулярных центров в крио-кристаллах Xe: а – спектры катодолюминесценции; б – профили выделения энергии D_e , в – экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) зависимости интенсивности люминесценции (1) объёмных и (2) поверхностных излучающих центров от энергии возбуждающих электронов

На рис. 4.9(а) также представлены спектры полосы M катодолюминесценции криокристаллов при возбуждении электронами с энергиями 0,5 кэВ (рис. 4.9(а), спектр 1) и при энергии возбуждающих электронов 2 кэВ (рис. 4.9(а), спектр 2). На рис. 4.9(б) приведены профили выделения энергии D_e для электронов с энергиями 0,5 кэВ (рис. 4.9(б), кривая 1) и 2 кэВ (рис. 4.9(б), кривая 2).

Расчет производился с использованием модели подвижных возбуждений [83] с длиной свободного пробега $l_0 = 58$ нм (см. п. 2.2) [78]. Зави-

симости интенсивности компонент квазиэксимерной катодолуминесценции от энергии возбуждающих электронов однозначно указывают на объёмный характер излучающих центров.

Для выяснения влияния границ кристалл-вакуум и кристалл-металлическая подложка на процесс квазиэксимерной локализации были проведены исследования фотолюминесценции многослойных образцов [107, 127].

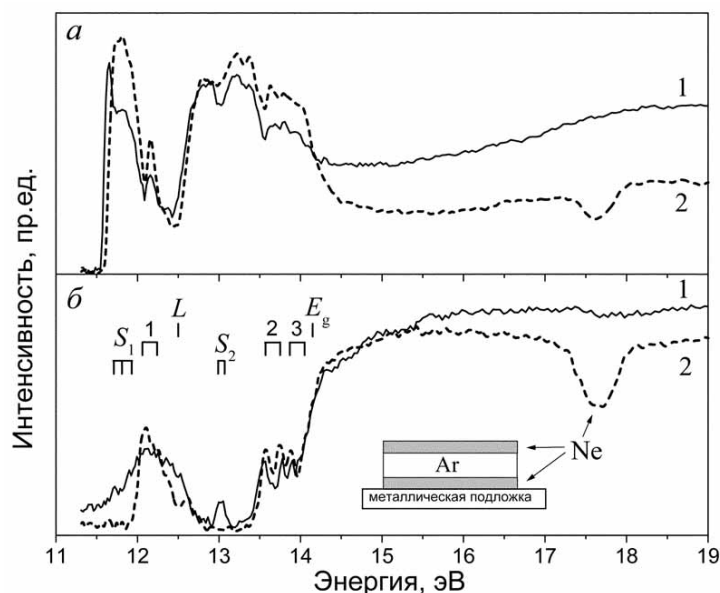


Рисунок 4.10 – Спектры возбуждения криокристаллов Ag при $T = 7$ К: *a* – спектры возбуждения полосы M_1 ($h\nu = 9,45$ эВ), *б* – спектры возбуждения полосы H ($h\nu = 6,2$ эВ). 1 – для чистого Ag (сплошная линия), 2 – для Ne–Ag–Ne трехслойного образца (пунктир)

На рис. 4.10 показаны спектры фотовозбуждения полос M_1 и H криокристаллов чистого Ag и трехслойного "сэндвича" Ne–Ag–Ne при $T = 5$ К. Оба образца были выращены при $T = 7$ К.

Пленки неона подавляют поверхностные электронные возбуждения аргона и изменяют величину сродства к электрону на границе кристалла,

уменьшая интенсивность фотоэлектронной эмиссии и величину поверхностного заряда образцов твердого аргона [7, 124]. Поэтому люминесценция автолокализованных дырок (H -полоса) в приповерхностной области кристалла довольно чувствительна к изменению состояния поверхности и наличию поверхностных электронных возбуждений.

Важным этапом в заселении H -излучающих состояний ниже E_g является образование свободных экситонов (см. п. 3.5). Сравнение спектров фотовозбуждения полос трехслойного образца и образца чистого аргона показывает, что в экситонной области спектра спектральные особенности, связанные с объёмными экситонами, не изменяются. Только особенности спектра возбуждения полосы H , расположенные на энергиях поверхностных экситонов, исчезают в трехслойном образце.

Исчезновение границы кристалл-вакуум приводит к снижению соответствующего поглощения. Следовательно, глубина проникновения возбуждающих фотонов увеличивается, что приводит к увеличению интенсивности соответствующих участков спектра фотовозбуждения полосы M . Изменение интенсивности спектра возбуждения M -полосы вблизи $E = E_g$ вызвано частичным отжигом кристалла аргона при напылении пленки неона из газа, имеющего комнатную температуру.

Таким образом, хотя молекулярные полосы M и H содержат вклад центров, локализованных на поверхности кристалла, основная часть молекулярных излучающих центров расположена в объёме образца.

4.2. ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ, СТИМУЛИРОВАННОЕ КВАЗИ-МОЛЕКУЛЯРНОЙ АВТОЛОКАЛИЗАЦИЕЙ ЭКСИТОНОВ

Образцы твердых неона, аргона, криптона и ксенона, несмотря на их схожесть по типу межатомного ван-дер-ваальсового потенциала, формирующего кристаллическую решётку, существенно разнятся по типу и характеру поведения электронных возбуждений, которые создаются в них под действием внешнего возбуждения.

В твердом неоне формируются преимущественно одноцентровые локализованные состояния. Квазиэксимерные центры существуют только в колебательно-возбужденных состояниях, что и определяет наличие в

спектре люминесценции только относительно слабой молекулярной полосы W . Поэтому именно локализация электронных возбуждений в центры квазиатомного типа является как источником энергии, так и индикатором образования точечных дефектов решётки.

В аргоне сосуществуют все типы экситонных состояний, характерных для атомарных кристаллов – свободные экситоны, квазиатомные и квазиэкимерные автолокализованные экситоны. Однако доминирующим каналом релаксации является создание квазимолекулярных центров.

В криптоне и ксеноне вообще не реализуется квазиатомная локализация экситонов, поэтому как источником структурных нарушений в решётке образца, так и индикатором степени дефектности является локализация экситонов в квазиэкимерные состояния. При этом, конечно, дополнительным источником информации о дефектности кристалла является, как отмечалось выше, люминесценция свободных экситонов.

Другим фактором, который не позволяет рассматривать неупругие радиационно-индуцированные процессы параллельно во всех атомарных кристаллах, являются особенности рекомбинационных процессов в каждом из конденсированных инертных газов.

Так, в кристаллах ксенона и криптона рекомбинационные процессы становятся активными, начиная с $T_{рек} = 30$ К и $T_{рек} = 35$ К для криптона и ксенона, соответственно [199]. Поэтому для образцов ксенона и криптона при температурах $T < 35$ К, то есть в значительной области температур из температурного диапазона, доступного для люминесцентных исследований, возможно исследование "чистых" экситонных радиационно-индуцированных процессов. Даже при возбуждении образцов с энергиями $E > E_g$, неупругие процессы, стимулированные электрон-дырочной рекомбинацией, будут в значительной степени ослаблены захватом носителей заряда на ловушках, активных в диапазоне температур $T < T_{рек}$.

В случае твердого аргона захват электронов ловушками прекращается при $T > 10$ К (см. рис. 3.16), и экситонные и рекомбинационные процессы разделить значительно труднее. А учитывая, что формирование каждого квазиэкимерного центра сопровождается выделением в решётку

тепловой энергии порядка 1 эВ, вокруг центров локализации может происходить локальный "разогрев" решётки. Это ещё более затрудняет разделение экситонных и рекомбинационных вкладов в радиационно-индуцированные неупругие процессы в твердом аргоне.

В случае же твердого неона эксперименты по наблюдению послесвечения образцов [157, 262] свидетельствуют о том, что рекомбинационные процессы активны во всем диапазоне температур существования кристалла $T > 4,2$ К.

Механизмы образования дефектов в ходе формирования квазиатомных центров и рекомбинационные механизмы будут рассмотрены в последующих главах. В данной главе мы рассмотрим процессы формирования точечных дефектов решётки в ходе формирования квазиэкимерных состояний.

Первые экспериментальные свидетельства о процессах дефектообразования, стимулированных автолокализацией экситонов в квазимолекулярные состояния, были получены в работах [86–90]. На рис. 4.11 представлена эволюция спектра квазимолекулярной люминесценции кристаллов ксенона при подпороговом возбуждении электронным пучком [1, 88, 154].

Трансформация формы полосы M полностью описывается перераспределением интенсивности между двумя компонентами полосы, причем одна из них, M_2 , остается неизменной при облучении (см. вставку на рис. 4.11), а "дефектная" компонента M_1 – разгорается. Прекращение облучения останавливает рост компоненты M_1 , если же после перерыва снова включить электронную пушку, то рост интенсивности дефектной компоненты продолжается. Аналогичная картина наблюдается и для кристаллов криптона [92].

Остановимся подробнее на дефектообразовании, стимулированном квазимолекулярной автолокализацией экситонов, в случае кристаллов криптона с примесью криптона, где реализуется локализация электронных возбуждений как в собственной решётке (центры Kr_2^*), так и формирование примесных гомоядерных He_2^* и гетероядерных $(XeKr)^*$ центров. Примесные атомы ксенона, являющиеся примесями замещения, незначи-

тельно искажают решётку криптона, создавая мелкие ловушки для экситонов, при этом число ближайших соседей для каждого узла кристаллической решётки не изменяется.

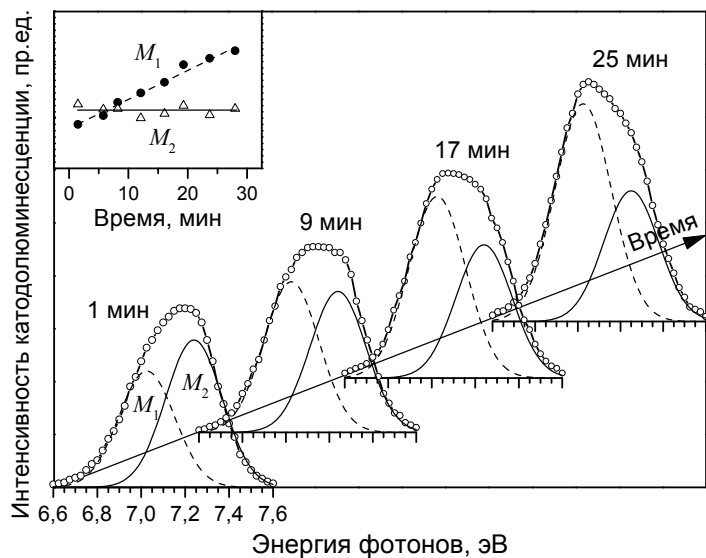


Рисунок 4.11 – Модификация спектра катодолуминесценции кристаллов ксенона с течением времени облучения. Вставка: дозовые зависимости интенсивности компонент M_1 и M_2 полосы люминесценции Xe_2^*

С другой стороны, спектроскопическое исследование твердой смеси криптон-ксенон имеет свою специфику, поскольку примесь ксенона в матрице криптона эффективно тушит люминесценцию криптона при концентрациях примеси выше 0,1%. Кроме того, в системе криптон-ксенон в области концентраций $\approx 10^{-2}\%$ наблюдается экситонно-стимулированная диффузия [5]. Поэтому для того, чтобы в спектре одновременно наблюдать излучение трех типов квазиэксимерных комплексов, необходимо максимально снизить концентрацию примеси. В наших экспериментах для выращивания образцов мы использовали газообразный криптон с примесью 0,005% ксенона. Спектр катодолуминесценции таких образцов представлен на рис. 4.4.

Стационарное облучение образцов пучком низкоэнергетичных электронов с энергией 1000 эВ, которая была существенно ниже порога образования дефектов по ударному механизму (см. п. 2.2) при плотности тока пучка $j = 100$ мкА/см², приводило к трансформации спектра квазиэксимерной люминесценции.

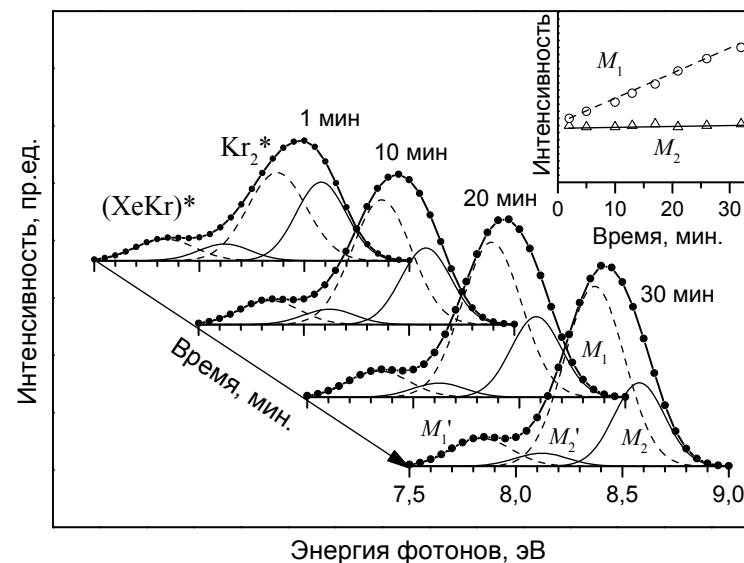


Рисунок 4.12 – Модификация спектра катодолуминесценции твердой смеси криптон-ксенон при $T = 20$ К в диапазоне 7,5–9 эВ с течением времени облучения. Вставка: дозовые зависимости интенсивности компонент M_1 и M_2 полосы люминесценции Kr_2^*

На рис. 4.12 показана такая эволюция, при этом проявляется рост компонент "1" для Kr_2^* и $(\text{XeKr})^*$ (рис. 4.13(a)), в то время как интенсивность компонент "2" не изменяется [93]. Тестовые эксперименты показали, что выдержка образцов в вакууме без облучения не приводили к какому-либо перераспределению компонент люминесценции. Для центров Xe_2^* интенсивность компонент M_1 и M_2 , в пределах точности эксперимента, не изменялась под облучением.

Рост интенсивности "дефектных" компонент "1" под облучением свидетельствовал о том, что происходило накопление дефектов в образце. Поскольку дефекты могут создаваться как в регулярной решётке, так и вблизи исходных нарушений кристаллической структуры, мы провели ряд экспериментов с использованием образцов различной степени исходной дефектности.

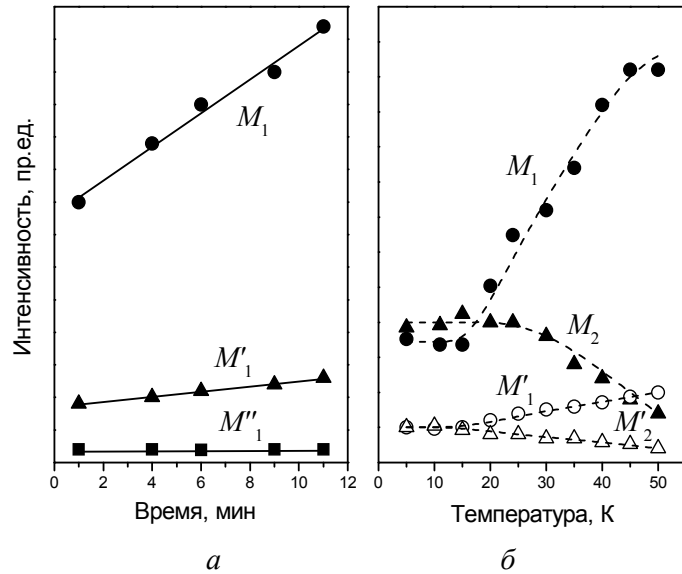


Рисунок 4.13 – Эволюция компонент спектра катодолуминесценции твердой смеси криптон-ксенон (рис. 4.12): *a* – дозовые зависимости компонент "1" молекулярных центров при $T = 20$ К, *б* – температурные зависимости интенсивности компонент молекулярной люминесценции

В низкотемпературных поликристаллических образцах присутствует весь набор возможных дефектов: межблочные границы, дефекты упаковки, полости, дислокации, вакансии и т. д. Последние являются основными равновесными дефектами в атомарных кристаллах [9]. Спектры "сильно-дефектных" образцов содержат в основном компоненты "1". Увеличение дозы облучения таких образцов не приводит к увеличению интенсивности компонент "1". Мы наблюдали только увеличение полуширин компонент,

что свидетельствует о трансформации уже существующих дефектов в кластеры дефектов – агрегация дефектов.

Оценим возможный вклад вакансий в процессы образования дефектов в ходе релаксации электронных возбуждений. Примесные атомы ксенона не образуют примесно-вакансионные комплексы в ходе роста кристалла вследствие малого различия в размере атомов. Коэффициент диффузии вакансий

$$D_v = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (4.3)$$

мал, и для $T = 50$ К он не превышает $D_v \approx 10^{-22}$ см²/с. Здесь Q – энергия активации диффузии (табл. 1.7). Время прихода вакансии на примесный центр [76]:

$$\tau_v = \frac{1}{4\pi d N_0 C_v D_v}, \quad (4.4)$$

где $d = 0,399$ нм – расстояние между ближайшими атомами в решётке криптона, N_0 – число атомов криптона в единице объёма, C_v – концентрация вакансий. При $T = 50$ К и $C_v = C(T_i) \approx 10^{-3}$ величина $\tau_v \sim 10^9$ с, что намного превышает время эксперимента. Коэффициент протекающей по вакансионному механизму диффузии атомов ксенона в матрице криптона [9], оцененный с использованием данных [284] составляет $D_{im}^v \sim 10^{-30}$ см²/с при $T = 50$ К. Следовательно, вакансионный механизм диффузии примесных атомов не может приводить к заметному перераспределению их в образце.

Экситонно-стимулированная диффузия для концентраций примеси порядка 10^{-3} также не дает вклада в димеризацию [5]. Действительно, оценка, сделанная с использованием коэффициента экситонно-стимулированной диффузии атомов ксенона в матрице криптона, определенного в работе [285], $D_{im}^* \sim 10^{-16}$ см²/с, показывает, что преодоление рас-

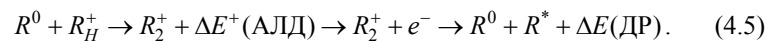
стояния, равного расстоянию между двумя примесными атомами, требует по меньшей мере 200 мин, что намного больше характерных времен облучения. Именно поэтому мы не наблюдали роста интенсивности полосы Xe_2^* .

Таким образом, мы с уверенностью можем утверждать, что в наших условиях, когда исходные дефекты "заморожены" и не создают комплексов с примесными атомами, процессы образования дефектов, стимулированные возбуждением электронной подсистемы, как в матрице, так вблизи примесных центров в регулярной решётке, наиболее отчетливо наблюдаются в образцах, имеющих отличное кристаллическое качество.

Отметим, что в силу специфики проведения экспериментов на установке во ФТИНТ НАНУ общая продолжительность измерений, как правило, не превышала 100-120 минут, поэтому в работах [86–90] не было явно зарегистрировано насыщение дозовых кривых дефектной компоненты.

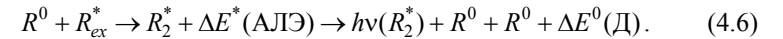
4.3. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПАР ФРЕНКЕЛЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ КВАЗИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ ЭКСИТОНОВ

В главе 3 были подробно рассмотрены релаксационные процессы, происходящие в образцах атомарных кристаллов при возбуждении их с энергиями выше, чем энергия запрещённой зоны E_g . Сейчас мы более детально остановимся на элементарных процессах, сопровождающихся выделением в кристаллическую решётку энергии, значительно превышающей характерную энергию однофононных процессов ($\Delta E \gg \omega_D$). Во-первых, значительное энерговыделение связано с автолокализацией дырок (АЛД), причем выделение энергии в решётку может происходить как на стадии собственно автолокализации ΔE^+ (АЛД), так и при диссоциативной рекомбинации автолокализованных дырок R_2^+ с электронами ΔE (ДР)



Здесь R^* , R^0 и R_H^+ – атом в возбужденном и основном состоянии и свободная дырка соответственно.

Во-вторых, автолокализация свободных экситонов R_{ex}^* в квазиэксиммерные состояния также сопровождается выделением энергии ΔE^+ (АЛЭ) в решётку



Здесь $h\nu(R_2^*)$ – радиационный переход квазиэксиммерного центра в основное состояние, сопровождающийся излучением M -полосы. На финальном этапе реакции (4.6) происходит диссоциация квазиэксиммерного центра на два атома в основном состоянии, сопровождаемая выделением энергии ΔE^0 (Д) в решётку. Поскольку радиационный распад квазиэксиммеров имеет высокий квантовый выход [283], то можно пренебречь процессами дефектообразования при безызлучательном распаде возбужденных молекулярных центров.

Нижайшим возбужденным электронным состоянием кристалла в данном случае является состояние квазимолекулярного экситона. И именно автолокализация экситонов в эти состояния является фактором, стимулирующим образование дефектов. Поскольку перенос энергии к примесям осуществляют также свободные экситоны, то финальные этапы релаксации возбуждения будут происходить по схеме, аналогичной (4.6). Оценка величин выделяющихся энергий, сделанная с использованием спектроскопических данных и потенциальных кривых молекулярных центров [1], показывает, что энергетический критерий (4.1) образования дефектов выполняется как на стадии локализации возбуждения, так и после радиационного распада локализованного экситона (табл. 1.4).

Рассмотрим последовательно возможность образования точечных дефектов решётки на различных стадиях энергетической релаксации в ходе автолокализации экситонов. Прежде всего, необходимо заметить, что в ходе собственно автолокализации экситонов в состояния R_2^* , образуется

возбужденный центр, имеющий симметрию D_{2h} . Этот процесс сопровождается обратимой дисторсией решётки, излучательный распад образовавшихся квазиэкситеров формирует полосу M_2 , которая, как обсуждалось выше, не обнаруживает связи с дефектами и доминирует в образцах отличного кристаллического качества. И хотя энергетический критерий дефектообразования (4.1) выполняется в данном случае, отсутствие процесса создания дефектов в ходе формирования D_{2h} -симметричного состояния свидетельствует о том, решётка не успевает перестроиться за время автолокализации τ_{AL} .

Используя величину скорости автолокализации экситонов $\Gamma_{ALЭ} \approx 10^9 \text{ с}^{-1}$ [69], можно грубо оценить время, необходимое для образования дефектов: $\tau_{ДО} > 10^{-9} \text{ с}$. С другой стороны, скорость захвата экситонов примесными центрами в матрице криптона (скорость локализации экситонов) [285] имеет тот же порядок величины $\Gamma_{ЛЭ} \approx 10^9 \text{ с}^{-1}$, поэтому первый этап локализации экситонов на примесях также не дает вклада в дефектообразование. Именно поэтому высокоэнергетичные компоненты дублетов молекулярной люминесценции M'_2 и M''_2 не демонстрируют связь с дефектами решётки и преобладают в спектрах образцов отличного кристаллического качества.

Рассмотрим теперь вероятность образования дефектов на финальном этапе после радиационного распада локализованного молекулярного экситона и перехода на разлетный терм основного состояния квазиэкситера. Именно такой GS-механизм ("ground-state") был предложен в работах [87, 218]. В этом случае концентрация $N_{ДО}^0$ стабильных дефектов, создаваемых в единицу времени по GS-механизму, определяется произведением вероятностей автолокализации экситонов $P_{ALЭ}$ (или вероятностью захвата экситона на примеси $P_{ЛЭ}$), вероятности радиационного перехода в основное состояние $P_{рад}$ и вероятности перехода системы на локальный дефектный уровень P_0

$$N_{ДО}^0 \sim P_{ALЭ} P_{рад} P_0. \quad (4.7)$$

В таком процессе образуются "горячие" атомы, энергия которых на несколько порядков выше термических энергий в кристалле, поэтому переход на локальный дефектный уровень с вероятностью P_0 имеет атермический характер. Следствием высокого квантового выхода люминесценции будет $P_{рад} \approx 1$. Поэтому температурная зависимость вероятности образования дефектов по GS-механизму должна определяться множителем $P_{ALЭ}$. Однако, в наших экспериментальных условиях, автолокализация экситонов происходит в ходе энергетической релаксации, и ветвление релаксационных каналов, завершающихся излучением полос FE и M , происходит вблизи вершины автолокализационного барьера H (1.6), и $P_{ALЭ}$ слабо зависит от температуры.

Образовавшиеся в результате релаксации электронного возбуждения дефекты регистрируются с участием свободных экситонов, а значит и интенсивность дефектных компонент люминесценции должна определяться коэффициентом диффузии свободных экситонов $D_{ex}(T)$. В работе [5] показано, что $D_{ex}(T)$ остается неизменным вплоть до определенной критической температуры $T_c = 30 \text{ К}$ для криптона, и затем спадает по закону $D_{ex}(T) \sim T^{-1}$ (рис. 4.14).

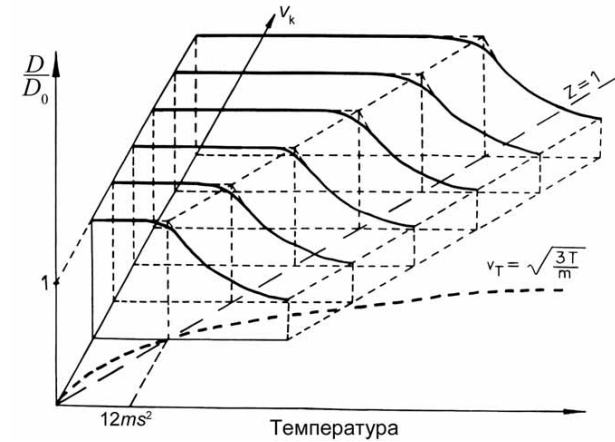


Рисунок 4.14 – Зависимость приведенного коэффициента D/D_0 диффузии от температуры и скорости экситона v_k

Таким образом, температурная зависимость эффективности образования дефектов для GS-механизма должна иметь вид:

$$\left. \frac{dI_1}{dt}(t) \right|_{GS} \sim C_1 \Phi(T_c - T) + \frac{C_2 \Phi(T - T_c)}{T}, \quad (4.8)$$

где C_1 и C_2 – масштабные множители, $\Phi(x)$ – асимметричная единичная ступенчатая функция (функция Хевисайда) ($\Phi(x) = 1$, при $x \geq 0$; $\Phi(x) = 0$, при $x < 0$).

Для случаев ксенона и криптона наклон дозовых кривых дефектных компонент M_1 обнаруживает немонотонное поведение с температурой (рис. 4.15) [90, 92].

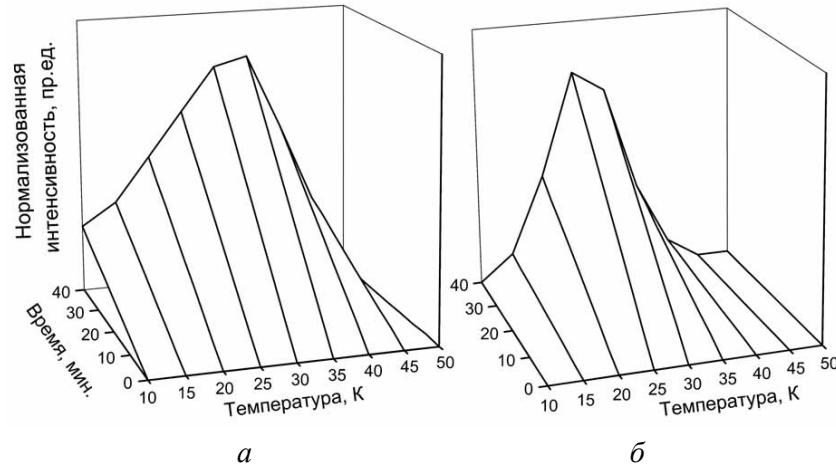


Рисунок 4.15 – Дозовые зависимости компонент M_1 люминесценции при различных температурах: *a* – кристаллов ксенона, *б* – кристаллов криптона

При этом и в случае твердого криптона, и в случае твердого ксенона существует диапазон температур $5 < T < 15$ К, в котором скорость накопления дефектов (наклон дозовых кривых) слабо изменяется с температурой. Это является экспериментальным подтверждением существования GS-механизма и согласуется с наблюдаемой корреляцией в температурном

поведении компонент M_1 и M_2 (рис. 4.14(б)) в том же диапазоне температур $5 < T < 15$ К, где коэффициент диффузии экситонов остается постоянным. Аналогично ведут себя и компоненты M'_1 и M''_1 люминесценции гетероядерных квазиэкситеров (XeKr)*.

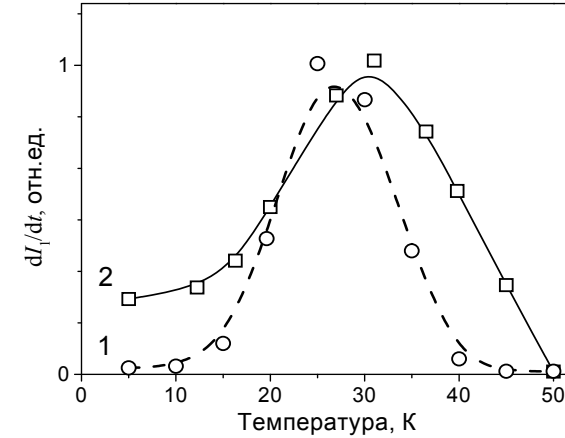


Рисунок 4.16 – Температурная зависимость скорости накопления стабильных дефектов в кристаллах криптона (кривая 1) и ксенона (кривая 2). Точки – экспериментальные данные, кривые – расчет по формуле (4.13)

Из рис. 4.15 следует, что скорость накопления дефектов, которая в нашем случае характеризуется изменением интенсивности полосы M_1 в единицу времени (наклон дозовых кривых), немонотонно зависит от температуры при $T > 15$ К. Как для твердого ксенона, так и для твердого криптона существует температура, при которой скорость накопления дефектов максимальна ($T = 30$ К для ксенона и $T = 25$ К для криптона). Выше этой температуры скорость накопления дефектов падает, и при $T = 50$ К процесс накопления стабильных дефектов прекращается (рис. 4.16) [90, 93].

Можно предположить, что рост $\frac{dI_1}{dt}$, согласно (4.8), связан с вероятностью автолокализации экситонов $P_{ALЭ}$, однако интенсивность компонент M_2 , которая и определяется $P_{ALЭ}$, уменьшается монотонно с ростом

температуры (рис. 4.13(б)). Таким образом, GS-механизм не объясняет весь набор экспериментальных данных.

Наличие двух компонент в спектре люминесценции квазиэксимерных состояний атомарных кристаллов свидетельствует о том, что кроме centrosymmetric конфигурации квазиэксимерного автолокализованного экситона (которая в таком случае является метастабильной), существует ещё и более низкоэнергетичная нецентросимметричная относительно кристаллического окружения конфигурация локализованного квазиэксимера. Сильная анизотропная дисторсия решётки, которая сопровождает процесс автолокализации экситонов, выявляет скрытую анизотропию [286] и создает неустойчивость к переходу локального квазиэксимерного центра в нецентросимметричное положение.

Поскольку обе компоненты M_1 и M_2 в эксперименте наблюдаются одновременно, то это означает, что минимумы centrosymmetric и нецентросимметричной конфигураций, лежащих на различных листах адиабатического потенциала, разделены потенциальным барьером $H_{\text{ДО}}$ (рис. 4.17). Переход системы из centrosymmetric состояния в нецентросимметричное происходит путем активационного преодоления барьера $H_{\text{ДО}}$ с вероятностью $P_{\text{ДО}} \sim \exp(-H_{\text{ДО}}/kT)$.

Для гранецентрированной кубической решётки нецентросимметричная конфигурация, имеющая симметрию C_{2v} , образуется путем смещения квазиэксимера, автолокализованного в centrosymmetric конфигурации D_{2h} , вдоль направления молекулярной связи, на которой сконцентрировалось возбуждение. Такой ES-механизм ("excited-state") образования дефектов за время жизни возбужденного состояния позволяет объяснить все наблюдаемые в эксперименте особенности.

Для детализации ES-механизма сравним температурные зависимости интенсивности дефектной компоненты $I_1(T)$ (рис. 4.13(б)) и скорости дефектообразования $\frac{dI_1(T)}{dt}$ (рис. 4.16). Эти кривые ведут себя подобно при низких температурах, но их поведение становится качественно различным начиная с температуры $T \approx 25$ К, вследствие изменения соотношения между долго- и короткоживущими парами Френкеля.

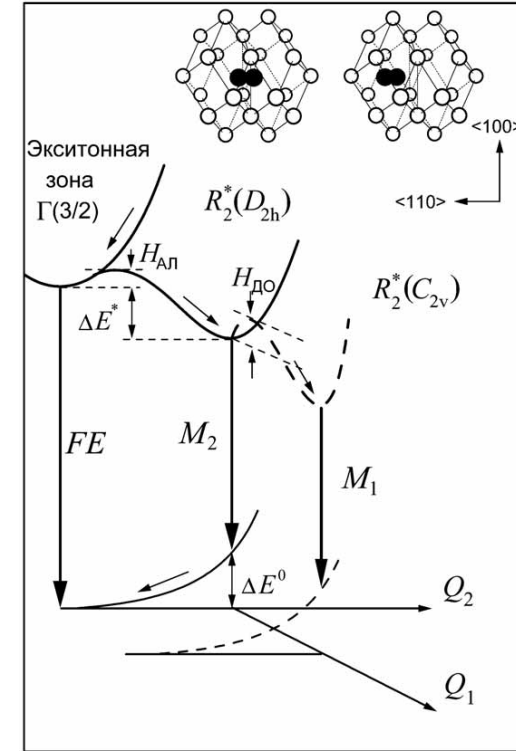


Рисунок 4.17 – Схема формирования автолокализованного centrosymmetric состояния $R_2^*(D_{2h})$ и дефектного нецентросимметричного состояния $R_2^*(C_{2v})$ в модели конфигурационных координат: Q_1 – межатомное расстояние в квазиэксимере; Q_2 – его смещение вдоль оси $\langle 110 \rangle$

Кривая $I_1(T)$ отражает температурную зависимость суммарной концентрации $N_{\text{ДО}}$ как коротко-, так и долгоживущих дефектов ($I_1(T) \sim N_{\text{ДО}}$), в том числе и исходных, образованных при выращивании кристалла. Кривая $\frac{dI_1(T)}{dt}$ отражает изменение скорости накопления дефектов $\left(\frac{dI_1(t)}{dt} \sim \frac{dN_{\text{ДО}}}{dt}\right)$, и снижение этой скорости при $T > 25$ К свидетельствует о том, что процесс образования долгоживущей пары Френкеля требует на-

личия этапа стабилизации в решётке дефектной конфигурации, возникшей в результате локализации электронного возбуждения.

Расчеты [213, 214] показали, что единственной стабильной конфигурацией междоузельного атома в кристаллах ксенона и криптона является "гантельная" конфигурация, ориентированная вдоль $\langle 100 \rangle$ кристаллографического направления.

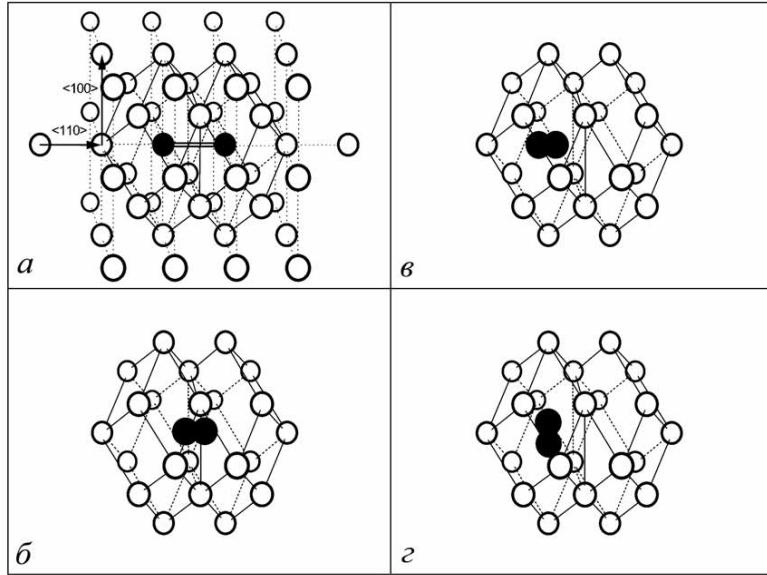


Рисунок 4.18 – Схема ES-механизма образования дефектов

Формирование пары Френкеля в регулярной решётке кристаллов тяжелых инертных элементов (рис. 4.18) происходит путем (1 этап) автолокализации экситона с вероятностью $P_{\text{АЛЭ}}$ в квазиэкимерное центросимметричное состояние (рис. 4.18(а)→(б)) с последующим (2 этап) смещением квазиэкимера (конфигурационное смещение) с вероятностью $P_{\text{КС}}$ вдоль оси $\langle 110 \rangle$ в нецентросимметричное положение (рис. 4.18 (б)→(в)) и (3 этап) переориентацией его (стабилизация дефекта с вероятностью $P_{\text{СД}}$ вдоль направления $\langle 100 \rangle$ (рис. 4.18(г)) [1, 93].

При этом именно после излучательного распада стабилизированного центра (рис. 4.18(г)) в решётке остается стабильный дефект в виде вакансии и междоузельного атома в гантельной конфигурации, в то время как излучательный распад квазиэкимера в нестабилизированном состоянии (рис. 4.18(в)) возвращает решётку в исходное бездефектное состояние. Поэтому конфигурация (рис. 4.18(в)) может рассматриваться как метастабильный короткоживущий дефект решётки, который, наряду со стабильными дефектами, дает вклад в интенсивность "дефектной" компоненты M_1 , но не накапливающийся в решётке. Компонента M_2 формируется излучательными распадами квазиэкимеров в конфигурации, схематически изображенной на рис. 4.18(б).

Экспериментальным свидетельством существования квазиэкимерных центров в нецентросимметричной (дефектной) и центросимметричной конфигурациях является наблюдение двух максимумов в спектрах нестационарного поглощения на переходе $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^3\Pi_g$ [287].

Оценим размер пространственной области кристалла, в которой возможна аннигиляция генетически связанных компонент пары Френкеля. Для случая упругого взаимодействия между вакансией (v) и междоузельным атомом (i) [288] с использованием потенциала

$$U_{iv} = \frac{GV_iV_v}{r^3} \quad (4.9)$$

можно получить расстояние r_0 , на котором находится первое устойчивое положение междоузельного атома в упругом поле вакансии

$$r_0 = \left(\frac{3GV_iV_v a}{U_m} \right)^{1/4}, \quad (4.10)$$

где G – модуль сдвига, V_i и V_v – изменение объёма, вызванное междоузельным атомом и вакансией со своими знаками, a – постоянная решётки, U_m – энергия миграции подвижного дефекта в решётке [93].

Так, например, для криптона $a = 0,5645$ нм, $G = 1,158 \cdot 10^9$ Н/м² [9], $V_i = 0,75 \cdot V_a$, $V_v = 0,92 \cdot V_a$ [214] ($V_a = a^3/4$ – объём, приходящийся на один атом), и поскольку вакансия более подвижна, чем междоузельный атом, принимая $U_m = Q$, (табл. 1.7), получим $r_0 = 0,594$ нм. Таким образом, прямая аннигиляция генетически связанных пар вакансия-междоузельный атом возможна только в пределах элементарной ячейки кристалла, а, значит, образующиеся пары Френкеля будут стабильными. Безусловно, использование континуального упругого взаимодействия точечных дефектов является очень грубым приближением, особенно на расстояниях порядка постоянной решётки, поэтому расчет размера зоны неустойчивости является лишь оценочным.

Концентрация стабильных дефектов N^* , создаваемых в единицу времени ES-механизмом, определяется вероятностями автолокализации экситонов $P_{\text{АЛЭ}}$, конфигурационного смещения в нецентросимметричное положение $P_{\text{КС}}$ и стабилизации дефекта $P_{\text{СД}}$

$$N^* \sim P_{\text{АЛЭ}} \cdot N(\tau_{\text{ДО}}) \cdot P_{\text{КС}} \cdot P_{\text{СД}}. \quad (4.11)$$

Множитель $N(\tau_{\text{ДО}})$ определяет изменение заселенности возбужденного состояния квазиэксимера в зависимости от конкуренции времени $\tau_{\text{ДО}}$, которое необходимо для перестройки решётки, сопровождающей образование дефекта, и радиационного времени жизни электронного возбуждения τ_r . Считая, что $P_{\text{КС}}$ и $P_{\text{СД}}$ имеют термоактивационный характер, получим

$$N^* \sim P_{\text{АЛЭ}} \exp\left(-\frac{\tau_{\text{ДО}}}{\tau_r}\right) \exp\left(-\frac{H_{\text{КС}} + H_{\text{СД}}}{kT}\right), \quad (4.12)$$

где $H_{\text{КС}}$ и $H_{\text{СД}}$ – барьеры для создания дефекта путем смещения квазиэксимера из центросимметричного положения и его стабилизации, соответственно. В соответствии с (4.12) можно ожидать резкого возрастания скорости дефектообразования с ростом температуры. При низких температурах, когда не происходит преодоления барьера $H_{\text{КС}}$, этот ES-механизм

заблокирован и не дает вклада в общую картину дефектообразования. При повышении температуры скорость накопления дефектов резко возрастает вплоть до $T = 25$ К для криптона и $T = 30$ К для ксенона (рис. 4.16). Сокращение с ростом температуры радиационного времени жизни квазиэксимера τ_r (рис. 1.15) приводит к спаду скорости накопления дефектов при $T > 25$ К для криптона и $T > 30$ К для ксенона, согласно (4.12). Время жизни квазиэксимера оказывается недостаточным для завершения процесса перестройки атомного окружения возбужденного центра, стабилизирующей пару Френкеля.

Поскольку накопление стабильных дефектов, независимо от способа их создания, детектировалось с помощью свободных экситонов, выражение, описывающее изменение интенсивности в единицу времени как функцию температуры, с учетом (4.8) и (4.12) имеет вид

$$\frac{dI_1(T)}{dt} \sim \left(C_1 \cdot \Phi(T_c - T) + \frac{C_2 \Phi(T - T_c)}{T} \right) \times \left[1 + C_3 \cdot \exp\left(-\frac{\tau_{\text{ДО}}}{\tau_r(T)}\right) \cdot \exp\left(-\frac{H_{\text{ДО}}}{kT}\right) - C_4 \cdot \exp\left(-\frac{H_{\text{ДА}}}{kT}\right) \right], \quad (4.13)$$

где C_3 и C_4 – масштабные множители, $H_{\text{ДО}} = H_{\text{КС}} + H_{\text{СД}}$ – эффективная величина термоактивационного барьера к образованию дефекта (рис. 4.17).

Последний член в квадратных скобках описывает вклад термоактивационной аннигиляции дефектов (ДА), которая имеет место для твердого криптона при $T > 40$ К [199].

Расчет по формуле (4.13) описывает экспериментально измеренные зависимости $\frac{dI_1(T)}{dt}$ (рис. 4.21) при значениях параметров:

$$\begin{aligned} \tau_{\text{ДО}}^{\text{Xe}} &= 1 \cdot 10^{-7} \text{ с}, & \tau_{\text{ДО}}^{\text{Xe}} &= 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ с}, & H_{\text{ДО}}^{\text{Xe}} &= 1,22 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}, \\ H_{\text{ДО}}^{\text{Kr}} &= 1,12 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}, & H_{\text{ДА}}^{\text{Xe}} &= 1,42 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}, & H_{\text{ДА}}^{\text{Kr}} &= 1,29 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}. \end{aligned}$$

В расчете были использованы температурные зависимости $\tau_r(T)$ состояния $^3\Sigma_u^+$ для ксенона и криптона из работы [6].

Использование теории переходного состояния химических реакций Эйринга [289–294] позволяет по температурным зависимостям оценить термодинамические потенциалы процесса образования пар Френкеля, стимулированного квазимолекулярной автолокализацией экситонов в атомарных криокристаллах. Те мелкие ловушки, о которых шла речь в п. 3.5, и на которых происходит автолокализация экситонов, с повышением температуры инактивируются. В общем случае процесс активации-инактивации этих ловушек может быть представлен в виде обратимой реакции *активация* \rightleftharpoons *инактивация* с константой равновесия

$$K_{inact} = \frac{n_{inact}}{n_{act}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R}\right), \quad (4.14)$$

где ΔG_i , ΔH_i и ΔS_i – энергия Гиббса, энтальпия и энтропия инактивации соответственно, а n – концентрация ловушек. Используя уравнение Гиббса-Гельмгольца для переходного состояния, $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$, связь энергии активации E_a реакции с энтальпией активации ΔH^\ddagger , $E_a = \Delta H^\ddagger + RT$, и тот факт, что ловушки могут быть либо активированными, либо инактивированными, $n = n_{act} + n_{inact}$, мы для уравнения скорости реакции $w(T) = k_w(T) \cdot n_{act}$, в котором константа скорости $k_w(T)$ связана с термодинамическими потенциалами соотношением [293]

$$k_w(T) = \alpha \cdot \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (4.15)$$

получим соотношение

$$w(T) = \beta \cdot \frac{T \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\Delta S_i}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{kT}\right)}. \quad (4.16)$$

В формулах (4.15) и (4.16) k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, R – универсальная газовая постоянная, α и β – не зависящие от температуры характеристические константы [55]. В нашем случае скорость дефектообразования $w(T) = \frac{dI_1(T)}{dt}$, следовательно, аппроксимируя экспериментальные данные (рис. 4.16) с помощью выражения (4.16), мы можем определить термодинамические параметры процесса термической инактивации экситонных ловушек. На рис. 4.19 представлены результаты такой аппроксимации для криокристаллов ксенона и криптона [168].

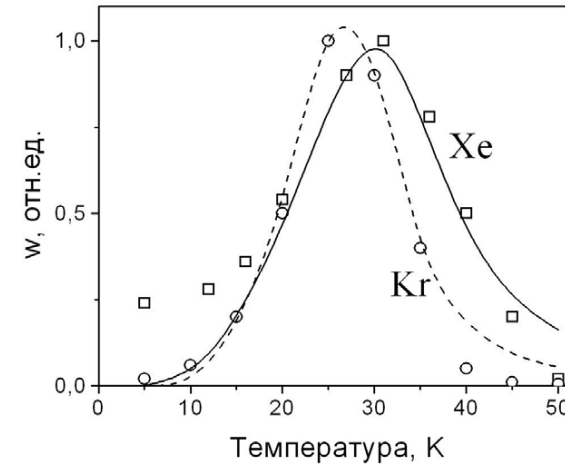


Рисунок 4.19 – Температурная зависимость скорости дефектообразования для криокристаллов Kr (пунктир) и Xe (сплошная кривая). Точки – экспериментальные данные, кривые – расчет по формуле (4.16)

Если перестроить зависимость $w(T)$ в координатах $\ln(w)$ и (T^{-1}) (рис. 4.20) [168], то значения энергии активации E_a и энтальпии инактивации ловушек ΔH_i достаточно просто могут быть определены из тангенсов угла наклона в пределах $T^{-1} \rightarrow \infty$ и $T^{-1} \rightarrow 0$, поскольку соотношение (4.16) принимает вид – в первом случае $\ln(w(T)) = -\frac{E_a}{k} \cdot \frac{1}{T}$, а во втором

случае $\ln(w(T)) = -\frac{\Delta H_i - E_a}{k} \cdot \frac{1}{T}$. Величину ΔS_i определяем, используя тот факт, что в максимуме $\ln(w(T_{\max}))$ принимает наивысшее значение и $\frac{d}{dT} \ln(w(T_{\max})) = 0$. Следовательно, константа равновесия (4.14) может быть записана в виде

$$\frac{E_a + kT_{\max}}{\Delta H_i - E_a - kT_{\max}} = K_{inact} = \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_i}{k}\right). \quad (4.17)$$

Здесь T_{\max} – положение максимума кривой $w(T)$.

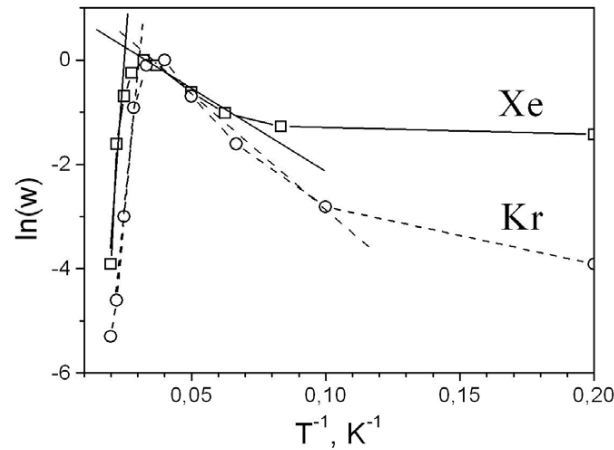


Рисунок 4.20 – Представление температурной зависимости (рис. 4.19) скорости дефектообразования для кристаллов Kr (пунктир) и Xe (сплошная кривая) в координатах $(\ln[w(T)])$ и (T^{-1})

Полученные таким методом термодинамические параметры термической инактивации ловушек в кристаллах ксенона и криптона: $T_{\max}^{\text{Xe}} = 30$ К, $T_{\max}^{\text{Kr}} = 27$ К; $E_a^{\text{Xe}} = 2,8$ мэВ, $E_a^{\text{Kr}} = 4$ мэВ; $\Delta H_i^{\text{Xe}} = 28$ мэВ, $\Delta H_i^{\text{Kr}} = 30$ мэВ; $\Delta S_i^{\text{Xe}} = 0,8$ мэВ·К⁻¹, $\Delta S_i^{\text{Kr}} = 1$ мэВ·К⁻¹. Отметим, что дан-

ный подход просто постулирует термическую инактивацию экситонных ловушек, не детализируя физический механизм такой инактивации.

Суммируя вышеизложенное можно сделать вывод, что предложенный ES-механизм имеет двойственную электронно-термоактивационную природу. Электронное возбуждение, автолокализуясь в регулярной решётке в квазиэкситерное состояние, перестраивает атомное окружение возбужденного центра таким образом, что барьер к образованию дефектов $H_{\text{до}}$ становится существенно ниже пороговой энергии E_d , необходимой для смещения атома решётки в междоузельное положение в невозбужденном кристалле ($H_{\text{до}} \ll E_d \approx 0,6$ эВ). Это приводит к тому, что становится возможным термоактивационное преодоление барьера $H_{\text{до}}$ даже при столь низких температурах, где "заморожены" обычные термостимулированные процессы образования дефектов в невозмущенной решётке.

4.4. ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В КРИОКРИСТАЛЛАХ АРГОНА

Как отмечалось выше, в случае твердого аргона рекомбинация локализованных носителей заряда начинается уже при низких температурах ($T \approx 10$ К), и поэтому для твердого аргона невозможно было, как для случая твердых криптона и ксенона, выделить чисто экситонные механизмы образования дефектов решётки, используя возбуждение образцов пучком медленных электронов, а следовало рассматривать в комплексе как экситонные, так и рекомбинационные механизмы образования структурных нарушений.

Катодоллюминесцентные исследования твердого аргона, выполненные при $T = 5$ К, выявили трансформацию полосы M с увеличением дозы (времени) облучения (рис. 4.21) [96]. Характер трансформации зависел от структуры исходного образца, его толщины и содержания примесей. Интенсивность низкоэнергетической составляющей M_1 , обнаруживающей связь с дефектами, возрастала по отношению к интенсивности составляющей M_2 . При этом, однако, в образцах с малым содержанием исходных дефектов происходил рост обеих компонент (рис. 4.21(б)). По мере увеличения в образцах количества электронных ловушек, как структурных, так

и химических (например, примесь кислорода), зависимость интенсивности компоненты M_2 от времени облучения ослаблялась (рис. 4.21(а)). Вклад исходных дорадиационных дефектов определялся экстраполяцией к $t = 0$ дозовых зависимостей.

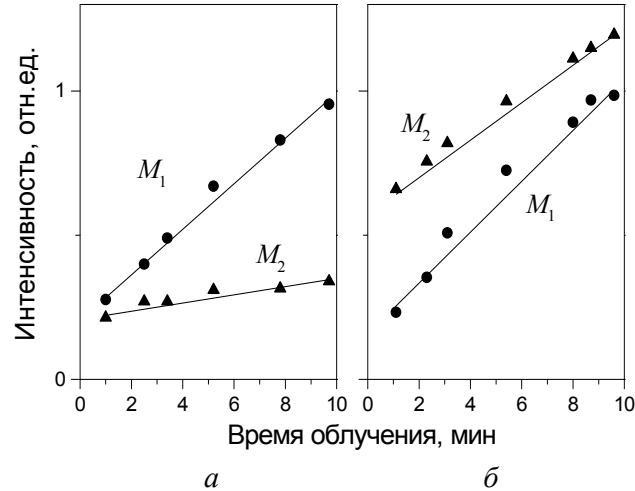
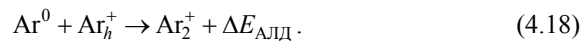
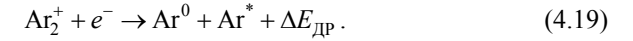


Рисунок 4.21 – Зависимости интенсивности компонент M_1 и M_2 криокристаллов аргона от времени облучения при $T = 5$ К: a – для дефектного образца, выращенного при $T = 5$ К, b – для образца с малым содержанием исходных дефектов, выращенного при $T = 60$ К

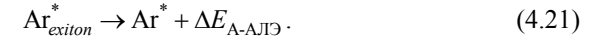
Рассмотрим возможные каналы релаксации энергии электронных возбуждений, которые могли приводить к электронно-стимулированному созданию дефектов в случае твердого аргона. При возбуждении твердого аргона в область межзонных переходов выше E_g в кристалле образуются электроны (e^-) и дырки (Ar_h^+), которые автолокализуются в регулярной решётке с выделением энергии $\Delta E_{\text{АЛД}}$



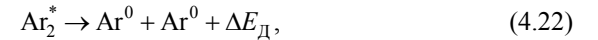
Диссоциативная рекомбинация автолокализованных дырок с электронами также сопровождается выделением энергии $\Delta E_{\text{др}}$, которая может быть потрачена на образование структурных нарушений



Заселение экситонных состояний с последующей автолокализацией приводит к формированию состояний молекулярного (М-АЛЭ) и атомного (А-АЛЭ) типов. Автолокализация сопровождается выделением в решётку энергии $\Delta E_{\text{М-АЛЭ}}$ при формировании квазиэкимерного центра и $\Delta E_{\text{А-АЛЭ}}$ при формировании квазиатомного центра. Соответствующие квазихимические реакции имеют вид



На заключительном этапе реакций (4.20) и (4.21) происходит излучательный распад возбужденных центров, причем именно при излучательной диссоциации квазиэкимерного центра в решётку выделяется значительное количество энергии $\Delta E_{\text{д}}$



Реакции (4.22) и (4.23) описывают излучательные переходы молекулярного и атомного центров в основное состояние. Оценки энерговыделения в решётку в каналах релаксации, приводящих к образованию молекулярных центров, показывают, что $\Delta E_{\text{АЛД}} = 1,38$ эВ, $\Delta E_{\text{др}} = 1,38$ эВ, $\Delta E_{\text{М-АЛЭ}} = 0,9$ эВ, $\Delta E_{\text{д}} = 0,56$ эВ [8] превышают энергию связи ε_b (табл. 1.1), и, согласно энергетическому критерию (4.1), дефектообразование возможно в реакциях (4.18)–(4.23).

Проверка предположения о возможности образования структурных нарушений на первой стадии реакции (4.20) показывает, что формирование centrosymметричной конфигурации автолокализованного экситона с симметрией D_{2h} не сопровождается необратимой дисторсией решётки, поскольку компонента M_2 не проявляет прямой связи с дефектами и преобладает в спектрах образцов с более совершенной структурой (рис. 4.1). Отсутствие дефектообразования на этой стадии, по всей вероятности, связано с нарушением временного критерия (4.2), т.е. время образования дефектов $\tau_{до}$ оказывается большим, чем время автолокализации экситона $\tau_{АЛЭ}$.

Вместе с тем перераспределение интенсивностей компонент M_1 и M_2 , связанных с излучением из нижайших состояний молекулярных центров, указывает на участие канала двухцентровой автолокализации экситонов в дефектообразовании. Логично предположить, что в твердом аргоне, также как и в твердых криптоне и ксеноне, образование дефектов происходит как на второй стадии реакции (4.20) в течение времени жизни возбужденного состояния (ES-механизм), так и после излучательного распада квазиэкситера Ar_2^* при переходе на отталкивательную часть терма основного состояния (реакция (4.22), GS-механизм). И в случае твердого аргона ES-механизм состоит в смещении квазиэкситера вдоль направления $\langle 110 \rangle$ с последующей переориентацией вдоль направления $\langle 100 \rangle$, как следует из данных структурного анализа точечных дефектов в аргоне, подвергнутом рентгеновскому облучению [75]. Конфигурация дефектов, возникающих в этом канале, представляет собой пару Френкеля: междоузельный атом в "гантельной" $\langle 100 \rangle$ конфигурации и вакансию.

В спектре нестационарного поглощения твердого аргона [287] после возбуждении образца импульсным электронным пучком зарегистрированы две компоненты, отвечающие поглощению из метастабильного состояния $^3\Sigma_u^+$. Энергетическое расщепление между ними составляет 0,15 эВ и близко к расщеплению между M_1 и M_2 компонентами спектра люминесценции (0,18 эВ). Мы полагаем, что компоненты спектра нестационарного поглощения соответствуют переходам молекулярного квазиэкситера в регулярной решётке и в дефектной позиции.

В случае твердого аргона существенный вклад в заселение квазиэкситерных состояний вносит процесс автолокализации дырок (см. п. 3.1). Причем, в отличие от твердых криптона и ксенона, в которых процессы заселения квазиэкситерных состояний в результате рекомбинации автолокализованных дырок с электронами становятся заметны только при относительно высоких температурах $T > 40$ К, в твердом аргоне температурный порог термостимулированных процессов достаточно низок ($T \approx 10$ К). А поскольку сам процесс автолокализации дырки сопровождается выделением в решётку значительной энергии в форме тепла, которое может стимулировать высвобождение электронов из мелких ловушек (см. п. 3.3) даже при гелиевых температурах, то электрон-дырочные рекомбинационные процессы в значительной мере определяют особенности дефектообразования в твердом аргоне во всей области температур существования образцов.

О существенном вкладе рекомбинационных процессов в заселение квазиэкситерных состояний свидетельствует сильная чувствительность дозовых зависимостей интенсивностей компонент M -полосы к качеству образцов (рис. 4.21). Дырки, создаваемые при облучении кристалла, автолокализуются за времена порядка 10^{-12} с [10]. Дальнейшее их участие в рекомбинационных процессах определяется тем, будут ли подвижны электроны в образце, или же они также будут захвачены на ловушках.

В дефектных образцах или образцах, содержащих примеси, являющиеся глубокими ловушками для электронов (например, малая примесь кислорода), электроны, образующиеся при создании электрон-дырочных пар, захватываются на ловушках, тем самым, снижая интенсивность рекомбинационного канала заселения квазиэкситерных состояний. В образцах отличного кристаллического качества нет препятствий к рекомбинации электронов и локализованных дырок с образованием квазиэкситера, что проявляется в росте компоненты M_2 под облучением. Прямым доказательством участия рекомбинационного канала в заселении квазиэкситерных состояний является термолюминесценция аргона в области M -полосы (рис. 3.3).

Для выделения экситонного механизма формирования дефектов решётки в твердом аргоне в чистом виде был использован метод селективно-

го фотовозбуждения образцов с помощью источника синхротронного излучения с энергией $h\nu = 13,67$ эВ в экситонную полосу поглощения $\Gamma(3/2)$, $n=2$ [111]. При таком способе возбуждения не происходило создание электрон-дырочных пар, рекомбинация электронов с дырками была исключена, и происходило только возбуждение триплетных экситонов.

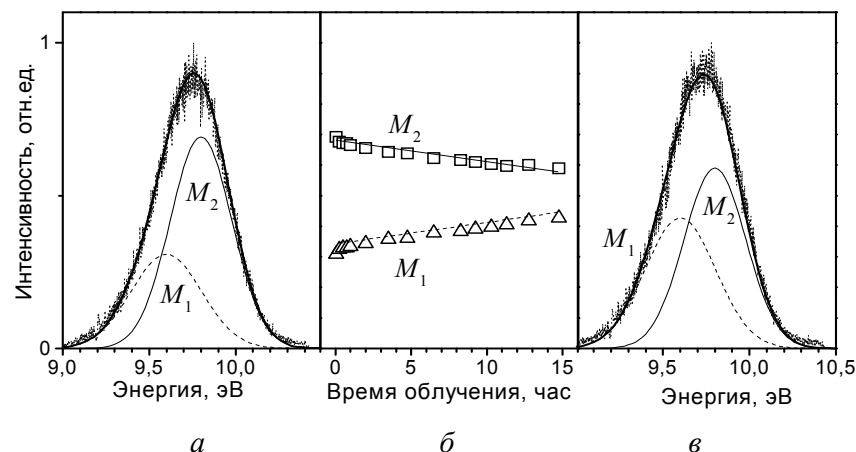


Рисунок 4.22 – Дозовая зависимость M -полосы фотолюминесценции твердого аргона при селективном фотовозбуждении: a – M -полоса до облучения, b – дозовые зависимости компонент M_1 и M_2 , c – M -полоса после облучения

Облучение образца при $T = 15$ К в течение 16 часов привело к перераспределению интенсивности внутри M -полосы между ее компонентами в пользу дефектной компоненты M_1 (рис. 4.22) [155]. Это явилось прямым доказательством реализации экситонного механизма дефектообразования в твердом аргоне, причем именно возбуждение триплетных экситонов, автолокализация которых образует $^3\Sigma_u^+$ состояние, приводит к деградации образца. Такой же эффект перераспределения интенсивности между компонентами квазиэкимерного излучения при селективном фотовозбуждении экситонов с $h\nu < E_g$ наблюдался и для твердых криптона и ксенона.

Механизмы модификации свойств материалов электронными возбуждениями условно подразделяют [29] на "экситонные", в которых изме-

нение кристаллической структуры в данной точке образца происходит за счет деформации решетки сопутствующей автолокализации электронных возбуждений, и "электронные", в которых атомные смещения реализуются вследствие возбуждения диссоциативных электронных состояний. В рамках такой классификации ES-механизм может быть отнесен к экситонным процессам, а GS-механизм, даже учитывая экситонный характер заселения исходного возбужденного состояния, – к электронным процессам.

Таким образом, в криокристаллах тяжелых инертных элементов реализуются оба механизма образования пар Френкеля, сопровождающих квазимолекулярную автолокализацию экситонов. Разделение полосы люминесценции автолокализованных экситонов на компоненты дает возможность использовать их как чувствительные аналитические зонды, позволяющие однозначно определять степень дефектности образцов и изучать упругие и неупругие релаксационные процессы методами аналитической люминесценции [292]. При этом существенно, что излучение различных компонент происходит из различных областей кристалла, дефектных и бездефектных, что позволяет осуществлять как интегральный мониторинг образца, как целого, так и селективно следить за эволюцией каждой из подсистем (дефектной и бездефектной) кристалла.

ГЛАВА 5

ЛОКАЛЬНЫЕ ЦЕНТРЫ В РЕШЁТКЕ КРИОКРИСТАЛЛОВ

Детальные исследования динамики электронных возбуждений в атомарных криокристаллах позволили экспериментально зарегистрировать существование целого ряда локальных возбужденных центров, образование которых не вписывается в классическую схему релаксации электронных возбуждений (обобщенный вариант которой представлен на рис. 3.24). В данной главе представлены полученные экспериментальные данные, окончательная интерпретация которых, в некоторых случаях, требует проведения дополнительных исследований.

5.1. ТРЕХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЦЕНТРЫ

В твердом ксеноне при температурах выше $T = 50$ К в спектре люминесценции появляется дополнительная молекулярная полоса M_3 , которая приписывается излучению трехатомных линейных квазимолекулярных локальных центров Xe_3^* [188].

На рис. 5.1 представлены: рис. 5.1(а) и рис. 5.1(б) – спектры люминесценции, записанные при селективном фотовозбуждении с энергией $h\nu = 8,86$ эВ, рис. 5.1(в) и рис. 5.1(г) – спектры возбуждения люминесценции, и рис. 5.1(д) и рис. 5.1(е) кривые затухания люминесценции при фотовозбуждении с энергией $h\nu = 8,86$ эВ молекулярных полос M_1 , M_2 и M_3 , и полосы люминесценции свободных экситонов FE при $T = 9$ К рис. 5.1(а,в,д) и $T = 60$ К рис. 5.1(б,г,е) [130, 135].

Спектры возбуждения были записаны на энергиях $h\nu = 6,88$ эВ (M_1), $h\nu = 7,38$ эВ (M_2) и $h\nu = 7,8$ эВ (M_3), отмеченных на рис. 5.1 стрелками.

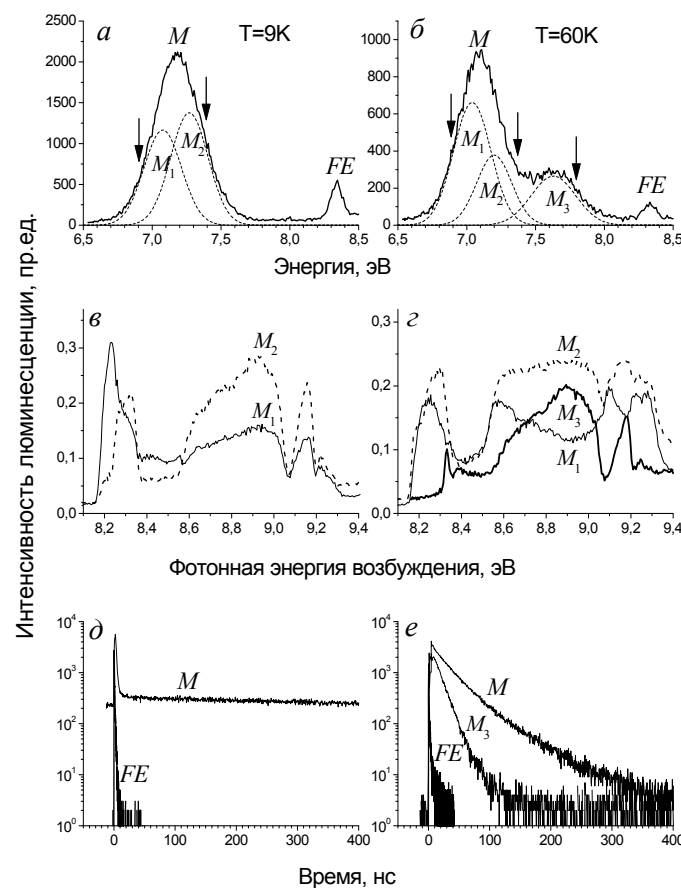


Рисунок 5.1 – Фотолюминесценция твердого ксенона при $T = 9$ К и $T = 60$ К: а и б – спектры люминесценции, в и г – спектры возбуждения люминесценции, д и е – кривые затухания люминесценции

Кривые затухания люминесценции регистрировались для значений энергии фотонов: $h\nu = 7,2$ эВ (M), $h\nu = 8,36$ эВ (FE) на рис. 5.1(д); и $h\nu = 7,05$ эВ (M), $h\nu = 7,77$ эВ (M_3), $h\nu = 8,33$ эВ (FE) на рис. 5.1(е).

Появление полосы M_3 при повышении температуры сопровождается существенным изменением спектра возбуждения полосы M_1 в области экситонов с $n > 1$. Спектры возбуждения полос M_3 и M_1 антикоррелируют в этом энергетическом диапазоне, указывая на то, что экситоны с большим радиусом легче образуют трехатомный молекулярный центр. Кривая затухания фотолюминесценции полосы M_3 (рис. 5.1(е)) позволяет определить время затухания $\tau(M_3) = 14$ нс.

Начиная с первых работ, посвященных исследованию люминесценции кристаллов ксенона, было предложено несколько моделей формирования полосы M_3 . Некоторые исследователи связывали ее с запрещенным молекулярным переходом $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ [295], другие с излучательным распадом высокоэнергетичных молекулярных состояний $^{1,3}\Pi_g$ [5] или автолокализованных экситонов $n = 2$ [296].

И, наконец, в работе [188] на основе исследования концентрационной зависимости интенсивности полосы M_3 в различных системах Xe/Rg (где Rg обозначает один из элементов Kr, Ar, Ne) и сравнения этой зависимости с аналогичной зависимостью для M -полосы было предположено, что полоса M_3 излучается линейными трехатомными возбужденными квазимолекулярными комплексами Xe_3^* автолокализованными в идеальной решетке кристаллов ксенона. Каждая из двух резонансных связей в этом комплексе слабее, чем в квазиэксимере Xe_2^* , и соответствующее удлинение этих связей в локальном центре Xe_3^* приводит к "голубому" сдвигу полосы M_3 по отношению к полосе M , излучаемой двухатомным автолокализованным экситоном.

Подобный трехатомный линейный комплекс неизбежно формируется при трансляционном перемещении квазимолекулярного экситона в идеальной решетке [297]. Детальные расчеты структуры линейных Xe_3^+ [298] и Xe_2^+ [299] молекулярных ионов, которые были проведены недавно, подтвердили это предположение. В линейном ионе Xe_3^+ положительный заряд "недостающего" электрона e распределен между тремя атомами следующим образом: $0,239 - 0,523 - 0,239(e)$, при этом длина межатомной связи равна $3,274 \text{ \AA}$, в то время как в ионе Xe_2^+ длина связи равна $3,11 \text{ \AA}$.

Разумно допустить, что дырочная часть автолокализованных экситонов должна быть подобной этим молекулярным ионам [10]. Следовательно, в квазимолекулярном локальном центре Xe_3^* должно быть аналогичное увеличение длины межатомных связей по сравнению с Xe_2^* . Кроме линейной симметричной трехатомной конфигурации катиона Xe_3^+ существует только одна стабильная асимметричная структура в виде равнобедренного треугольника, в которой положительный заряд локализован на двух атомах ксенона, расположенных в основании треугольника, в вершине треугольника расположен третий, практически нейтральный атом [298]. Длина связи между заряженными атомами равна $3,11 \text{ \AA}$, и даже если такие треугольные локальные центры и образуются в кристаллах ксенона по какой-либо причине, то люминесценция такого локального центра энергетически должна быть расположена внутри компоненты M_1 . Возможно, именно это является причиной того, что в полосе M_3 нет "дефектной" компоненты.

Используя методику восстановления спектра возбуждения сильно перекрывающихся полос, изложенную в п. 4.1, мы измерили спектры люминесценции кристаллов ксенона при $T = 60 \text{ K}$ при пошаговом изменении энергии возбуждающих фотонов и разложили каждый спектр на компоненты.

На рис. 5.2(а) представлены восстановленные таким методом спектры возбуждения молекулярных полос кристаллов ксенона [135, 143]. Очевидное подобие спектров возбуждения полос M_2 и M_3 является лишним доводом в пользу единой природы формирования локальных возбужденных двух- и трехатомных центров в ходе автолокализации экситонов. Спектр возбуждения дефектной полосы M_1 , напротив, антикоррелирует со спектрами возбуждения полос M_2 и M_3 , демонстрируя тем самым, что процессы квазимолекулярной локализации экситонов на дефектах и процессы автолокализации экситонов являются конкурирующими процессами.

Отметим важную особенность спектра возбуждения полосы M_1 – его высокую интенсивность в области энергий ниже дна нижайшей экситонной зоны ($n = 1$). Детальнее мы рассмотрим этот эффект ниже, здесь же заметим, что одним из возможных процессов, который объясняет такую аномалию, является процесс образования локальных центров в результате

флуктуационного термического разупорядочения кристаллической структуры в основном состоянии [282]. Формирование таких центров облегчается вблизи дефектов решётки, и прямое фотопоглощение такими центрами [133] приводит к излучению ими полосы M_1 .

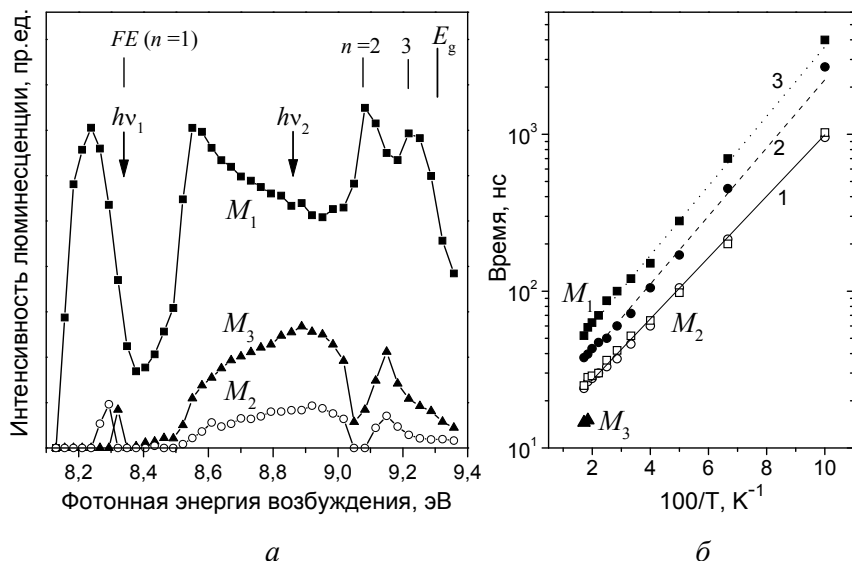


Рисунок 5.2 – Люминесценция криокристаллов Хе при $T = 60$ К: a – спектры возбуждения компонент квазимолекулярной люминесценции, b – температурная зависимость времени излучательного распада триплетных состояний

Таким образом, можно утверждать, что природа полос M_2 и M_3 подобна, они представляют собой собственную люминесценцию экситонов, автолокализованных в двухатомные и трехатомные состояния. Несобственная люминесценция экситонов, локализованных вблизи дефектов решётки, отражает конкурентный канал релаксации электронного возбуждения, и представлена в спектре молекулярной люминесценции полосой M_1 .

Эти экспериментальные данные дают основание предполагать, что квазимолекулярная автолокализация экситонов в идеальной решётке атомарных криокристаллов должна реализовываться в виде трансляционно-

симметричного трехатомного молекулярного состояния, которое в реальной решётке, вследствие термофлуктуационной или структурной неэквивалентности межатомных расстояний вдоль траектории движения такого трехатомного экситона, вырождается в двухатомное состояние, излучательный распад которого и формирует полосу M люминесценции. И только в криокристаллах ксенона при температурах выше 50 К трехатомные автолокализованные состояния проявляют себя в люминесценции.

5.2. КИНЕТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕНТРОВ

Квазимолекулярная люминесценция атомарных криокристаллов формируется излучательным распадом и синглетного $^1\Sigma_u^+$, и триплетного $^3\Sigma_u^+$ состояний автолокализованного экситона, поэтому кривые затухания люминесценции имеют как быструю, синглетную, так и медленную, триплетную, компоненты (рис. 5.1 (д)). Синглетная компонента не меняется при изменении температуры [7], а медленная, триплетная, компонента кривой затухания люминесценции имеет, вследствие фоонного смешивания $^3\Sigma_u^+$ подуровней, явно выраженную температурную зависимость [186]. В низкотемпературном пределе время затухания определяется полностью запрещённым A_u состоянием. С повышением температуры в результате смешивания с фоонами это состояние расселяется на $B_{3u,2u}$ разрешенные состояния, которые и излучают. Поскольку криокристаллах сосуществуют два типа возбужденных молекулярных локальных центров (локализованные на дефектах и автолокализованные), то эффективность такого фоонного смешивания подуровней должна отличаться в этих двух случаях, вследствие различия в кристаллическом окружении таких излучающих локальных центров.

Такое отличие действительно было экспериментально зарегистрировано в температурной зависимости триплетных времен высвечивания компонент M_1 и M_2 . На рис. 5.2(б) приведены эти температурные зависимости [143]. Затухание люминесценции измерялось для энергий свечения, отмеченных на рис. 5.1(б) стрелками, при возбуждении криокристаллов

ксенона фотонами с энергиями $h\nu_1 = FE$ и $h\nu_2 = 8,86$ эВ, обозначенных стрелками на рис. 5.2(а). На рис. 5.2(б) символами (■) – $M_1(6,89$ эВ; $h\nu_2$); (●) – $M_1(6,89$ эВ; $h\nu_1$); (□) – $M_2(7,38$ эВ; $h\nu_2$); (○) – $M_2(7,38$ эВ; $h\nu_1$); (▲) – $M_3(7,74$ эВ; $h\nu_2$) обозначены результаты обработки кривых затухания триплетной люминесценции (энергия регистрируемых фотонов – первое из двух чисел в круглых скобках) для энергий возбуждающих фотонов, указанных вторым из двух чисел в круглых скобках. Энергетические параметры возбуждения и регистрации люминесценции приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1 – Энергетические параметры возбуждения ($h\nu_1$ и $h\nu_2$) и регистрации ($h\nu(M_1)$, $h\nu(M_2)$, $h\nu(M_3)$) люминесценции кристаллов ксенона и аргона при исследовании кинетики затухания триплетных молекулярных состояний

	$h\nu(M_1)$, эВ	$h\nu(M_2)$, эВ	$h\nu(M_3)$, эВ	$h\nu_1$, эВ	$h\nu_2$, эВ
Xe	6,89	7,38	7,74	8,36	8,86
Kr	8,18	8,76	–	10,13	11,37

Экспериментальные данные затухания триплетной люминесценции в температурном диапазоне 10–50 К могут быть хорошо аппроксимированы единственной экспонентой

$$\tau(T) = C \exp\left(\frac{D}{T}\right), \quad (5.1)$$

где D и C – подгоночные константы. Обе температурные зависимости для времени распада компоненты M_2 могут быть аппроксимированы одной экспонентой с константами $C_1 = 11$ нс и $D_1 = 45$ К (рис. 5.2(б), прямая 1 (сплошная)), что свидетельствует о том, что фонное смешивание триплетных подуровней в автолокализованном экситоне не зависит от энергии возбуждающих фотонов.

В отличие от M_2 , кривые распада дефектной компоненты M_1 отличаются для случаев возбуждения люминесценции фотонами с энергиями $h\nu_1 = FE$ и $h\nu_2 = 8,86$ эВ. При возбуждении с $h\nu_2 = 8,86$ эВ константы в (5.1) будут иметь значения $C_2 = 15$ нс и $D_2 = 50$ К (рис. 5.2(б), прямая 2 (пунктир)), в то время как для возбуждения кристаллов ксенона фотонами с энергией $E = E_{FE}$, соответствующей энергии дна нижней экситонной зоны $\Gamma(3/2)$, $n=1$, соответствующие константы в (5.1) будут иметь значения $C_3 = 23$ нс и $D_3 = 51$ К (рис. 5.2(б), прямая 3 (точки)). Такое ускорение затухания полосы M_1 с увеличением энергии возбуждения может быть связано с увеличением сечения захвата экситонов на ловушках, которое вблизи E_g растет пропорционально $\sqrt[3]{\rho^2}$ [119] (см. п. 3.5). Время затухания люминесценции полосы M_3 , измеренное в диапазоне температур 50–60 К, составило $\tau(M_3) = 15$ нс.

Для кристаллов криптона кривые затухания триплетной люминесценции компонент M_1 и M_2 также демонстрируют различное время затухания [131, 145]. На рис. 5.3(б) представлены такие кривые, измеренные для значений энергии, отмеченных на рис. 5.3(а) (8,18 эВ и 8,76 эВ).

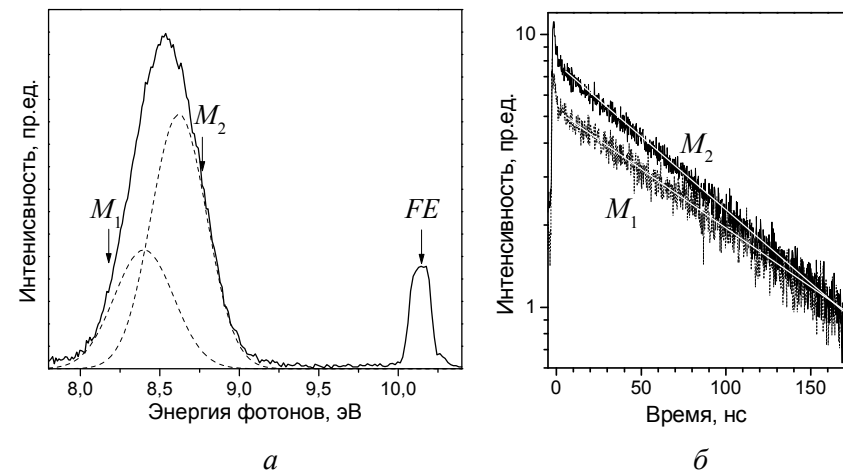


Рисунок 5.3 – Люминесценция кристаллов Кг при $T = 30$ К: а – спектры квазимолекулярной люминесценции, б – кривые затухания люминесценции

Аналогично криокристаллам ксенона криокристаллы криптона демонстрируют температурную зависимость времени затухания триплетной люминесценции. Кривые также могут быть аппроксимированы единственной экспонентой (5.1), и, так же как и в случае ксенона, температурная зависимость компоненты M_2 не зависит от энергии возбуждающих фотонов, а температурная зависимость "дефектной" компоненты – зависит.

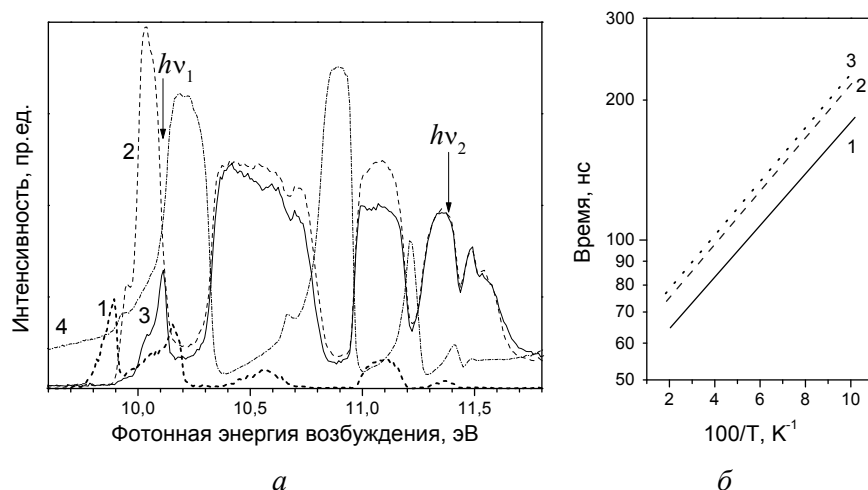


Рисунок 5.4 – Люминесценция криокристаллов Кг: а – спектры возбуждения люминесценции при $T = 25$ К: 1 – FE, 2 – M_1 , 3 – M_2 , 4 – спектр отражения, б – кривые затухания люминесценции

На рис. 5.4(б) представлены эти температурные зависимости. Прямая 1 соответствует экспоненте (5.1) с коэффициентами $C_1 = 50$ нс и $D_1 = 12,8$ К и представляет температурную зависимость времени затухания триплетной люминесценции компоненты M_2 . В обоих случаях – и в случае возбуждения люминесценции фотонами с энергией $E = E_{FE}$, и в случае возбуждения фотонами с энергией $E = 11,37$ эВ ($E > E(n=2)$), отмеченных на рис. 5.4(а) стрелками, температурные зависимости не различаются и могут быть описаны одной экспонентой с нормировочными коэффициентами C_1 и D_1 .

На рис. 5.4(а) представлены спектры возбуждения люминесценции криокристаллов криптона, записанные для энергий, указанных на рис. 5.3(а) стрелками. В криокристаллах криптона, так же как и в криокристаллах ксенона, полоса M_1 эффективно возбуждается ниже дна нижней экситонной зоны, демонстрируя в этой области спектра антикорреляционное поведение по отношению к спектрам возбуждения полос M_2 и FE.

Прямые 2 и 3 на рис. 5.4(б) аппроксимируют температурные зависимости времени затухания "дефектной" компоненты M_1 экспонентами с коэффициентами $C_2 = 58$ нс и $D_2 = 13,2$ К (рис. 5.4(б), прямая 2 (пунктир)) и $C_3 = 60$ нс и $D_3 = 13,3$ К (рис. 5.4(б), прямая 3 (точки)). В табл. 5.2 сведены значения параметров кинетических кривых затухания триплетной люминесценции криокристаллов ксенона и криптона.

Таблица 5.2 – Значения параметров аппроксимации кривых затухания триплетной люминесценции криокристаллов ксенона и криптона по формуле (5.1)

	C_1 нс	D_1 , К	C_2 нс	D_2 , К	C_3 нс	D_3 , К
Хе	11	45	15	50	23	51
Кг	50	12,8	58	13,2	60	13,3

Аналогично ксенону, с увеличением энергии возбуждения затухание триплетной люминесценции полосы M_1 криптона ускоряется, что также свидетельствует об увеличении сечения захвата экситонов на ловушках при приближении энергии фотовозбуждения к $E = E_g$. Относительно малая разность $(C_3 - C_2)$ в криптоне, по сравнению с ксеноном, объясняется тем, что экспериментально доступный диапазон изменения температуры для криптона практически на порядок меньше, чем для ксенона. Примечательно, что отношение $\frac{C_3 - C_2}{D_3}$ составляет величину порядка 0,15 нс/К и для криокристаллов ксенона, и для криокристаллов криптона.

5.3. ВОЗБУЖДЕНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИОКРИСТАЛЛАХ

Наличие в спектрах атомарных криокристаллов "дефектных" компонент позволяет использовать соотношение интенсивностей различных компонент молекулярной люминесценции для качественной оценки степени дефектности образца. Другим способом такой оценки является определение отношения интенсивностей полос люминесценции свободных и автолокализованных экситонов [88].

Дополнительно можно использовать ещё один критерий дефектности кристалла – по форме кривой затухания полосы люминесценции свободных экситонов [69]. В кристаллах с повышенной степенью дефектности в дополнение к моноэкспоненциальному распаду свободных экситонов, который характерен для совершенных кристаллов (рис. 5.5, кривая 1), добавляются каскадные процессы рассеяния экситонов на дефектах и цепочечные процессы последовательных ионизации экситонов и рекомбинации образовавшихся при этом электрон-дырочных пар на дефектах, что приводит к появлению на кривых затухания люминесценции длинных "хвостов" (рис. 5.5, кривая 2) [133].

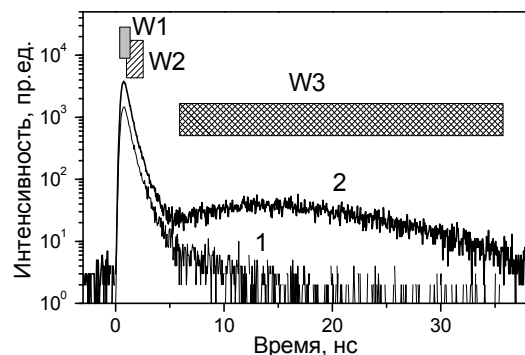


Рисунок 5.5 – Кривые затухания полосы FE люминесценции свободных экситонов твердого ксенона при $T = 7$ К, измеренные при энергии возбуждающих фотонов $h\nu = 8,86$ эВ. W1, W2 и W3 обозначают временные окна, которые были использованы для записи спектров выхода фотонов (рис. 5.7–5.9)

Такого рода особенности поведения кривых затухания в последнее время подробно обсуждаются в литературе [179], особенно в связи с использованием их как чувствительного детектора процессов релаксации электронов в зоне проводимости [66, 67]. Для нас же примечательным в кривых затухания, приведенных на рис. 5.5, является тот факт, что эти кривые записаны при идентичных условиях возбуждения с одного и того же образца твердого ксенона в самом начале эксперимента непосредственно после выращивания образца (кривая 1), и через 3 часа в конце эксперимента, в ходе которого образец подвергался многократным циклам облучения фотонами в интервале энергий 8–20 эВ, что и привело к деградации образца.

Кривые затухания люминесценции позволяют определить временные интервалы, в которых активны различные релаксационные процессы. Так, в течение первой наносекунды после прихода возбуждающего синхротронного импульса (с полушириной порядка 0,2 нс) люминесценция определяется сложной суперпозицией процессов возбуждения, отражения и рассеяния падающего пучка. Однако в интервале времен $1 \text{ нс} < \tau < 3 \text{ нс}$ люминесценция определяется исключительно процессами распада свободных экситонов. А при временах, превышающих 7 нс, в люминесценции будут доминировать процессы, определяющиеся степенью дефектности кристаллов.

Спектроскопия временного разрешения было использована для детектирования поглощения света локальными молекулярными центрами на краю экситонного поглощения.

В спектрах возбуждения люминесценции молекулярных экситонов криокристаллов тяжелых инертных элементов наблюдается преимущественное возбуждение дефектных компонент при селективном фотовозбуждении с энергиями $E < E_{FE}$ ниже дна нижней $\Gamma(3/2), n=1$ экситонной зоны (рис. 4.7(б), 5.2(а), 5.4(а)). Это свидетельствует о том, что существенная часть "дефектной" молекулярной люминесценции атомарных криокристаллов генерируется локальными возбужденными центрами, образованными в решётке в процессе, альтернативном общепринятому объяснению образования квазимолекулярных возбужденных состояний в

криокристаллах в ходе автолокализации экситонов и дырок (рис. 3.24). Учитывая, что относительно недавно был обнаружен эффект резонансного возбуждения локальных состояний, образующихся ещё в основном состоянии кристалла вследствие сближения атомов из-за термического разупорядочения кристаллической решётки [282], было проведено комплексное исследование фотонного выхода из криокристаллов в области края экситонного поглощения (рис. 5.6) при селективном фотовозбуждении синхротронным излучением [131, 133].

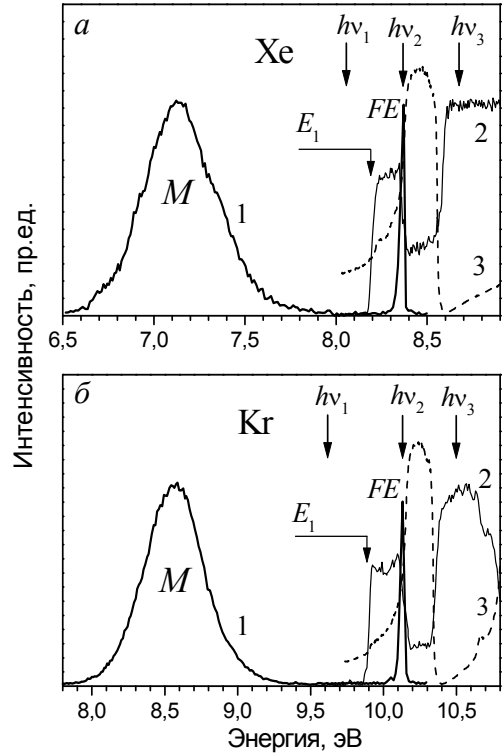


Рисунок 5.6 – Спектры криокристаллов Xe и Kr при $T=7\text{ K}$: a – спектры ксенона, b – спектры криптона. 1 – спектры люминесценции при селективном фотовозбуждении с энергиями $h\nu = 8,86\text{ эВ}$ (Xe) и $h\nu = 10,61\text{ эВ}$ (Kr); 2 – спектры возбуждения полос M ; 3 – спектры отражения

Кривые выхода фотонов из образцов в зависимости от энергии возбуждающих фотонов в диапазоне энергий 7–8,8 эВ для ксенона и 7,6–10,8 эВ для криптона представлены на рисунках 5.7, 5.8 и 5.9.

Спектры выхода фотонов (кривые 1, 2 и 3 на рисунках 5.7, 5.8 и 5.9) регистрировались на трех длинах волн, соответствующих энергиям (рис. 5.6) [131, 133, 136]:

- 1) $h\nu_1$, ниже порога E_1 возбуждения M_1 -люминесценции ($h\nu_1 < E_1$);
- 2) $h\nu_2$, совпадающих с энергией излучения свободных экситонов (FE) ($h\nu_2 = E_{FE}$);
- 3) $h\nu_3$, выше границы области сильного отражения (8,58 эВ для ксенона и 10,35 эВ для криптона).

Фотонные энергии, на которых проводилась запись спектров выхода фотонов представлены в табл. 5.3. Кроме энергий $h\nu_1$, $h\nu_2$ и $h\nu_3$, в таблице приведена также энергия $h\nu_4$, на которой в области прозрачности образца были записаны калибровочные кривые, которые представляют собой свертку аппаратных функций первичного и вторичного монохроматоров.

Таблица 5.3 – Фотонные энергии, при которых были записаны спектры выхода фотонов, представленные на рисунках 5.7–5.9 (в эВ).

	$h\nu_1$	$h\nu_2$	$h\nu_3$	$h\nu_4$
Xe	8,05	8,36	8,67	7,51
Kr	9,61	10,16	10,5	8,86

Такого рода измерения проводить крайне затруднительно, поскольку, во-первых, неизбежно происходит "скрещивание" (crossing) первичного и вторичного монохроматоров в тот момент, когда длины волн возбуждающего и регистрируемого фотонов совпадают, и, во-вторых, выход фотонов из образца определяется одновременно процессами фотонного поглощения, отражения, рассеяния и излучения в ходе взаимодействия

образца с пучком падающих фотонов. Последнее обстоятельство как раз и было использовано нами для детектирования поглощения света молекулярными центрами.

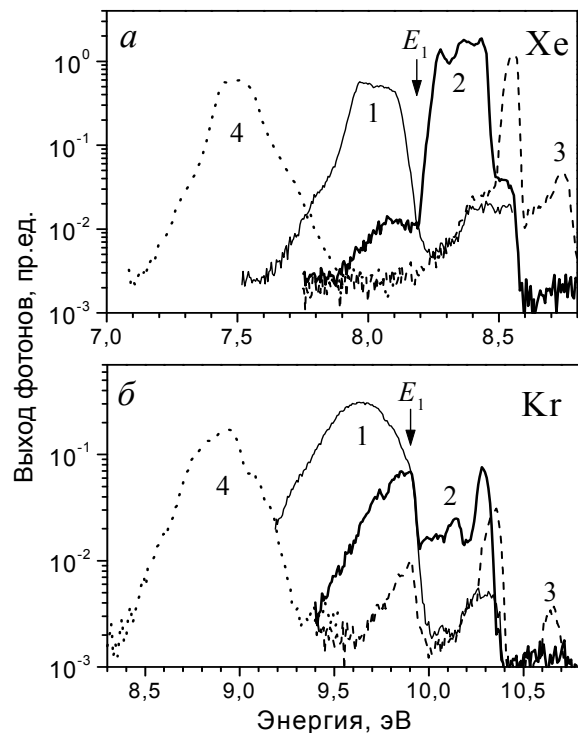


Рисунок 5.7 – Спектры выхода фотонов измеренные во временном окне W1 при $T = 7$ К: *a* – кристаллов ксенона, *б* – кристаллов криптона

Для того, чтобы выделить сигнал из рассеянного света возбуждающего синхротронного пучка, мы регистрировали выход фотонов из кристаллов во временных окнах, шириной Δt , задержанных во времени по отношению к возбуждающему импульсу на время задержки δt (рис. 2.7).

Одновременно спектры выхода фотонов снимались в трех временных окнах: 1) W1 ($\Delta t = 1,5$ нс, $\delta t = 0$ нс); 2) W2 ($\Delta t = 2$ нс, $\delta t = 1$ нс); 3) W3 ($\Delta t = 32$ нс, $\delta t = 5$ нс), показанных на рис. 5.5 прямоугольниками.

Временное окно W1 включает возбуждающий синхротронный импульс (полуширина которого $\approx 0,4$ нс). Окно W2 исключает возбуждающий импульс и захватывает интервал времен, где доминируют собственные процессы распада экситонов. В окне W3 кривые распада *FE*-полосы имеют каскадный характер и определяются захватом поляритонов и безызлучательными релаксационными процессами [300].

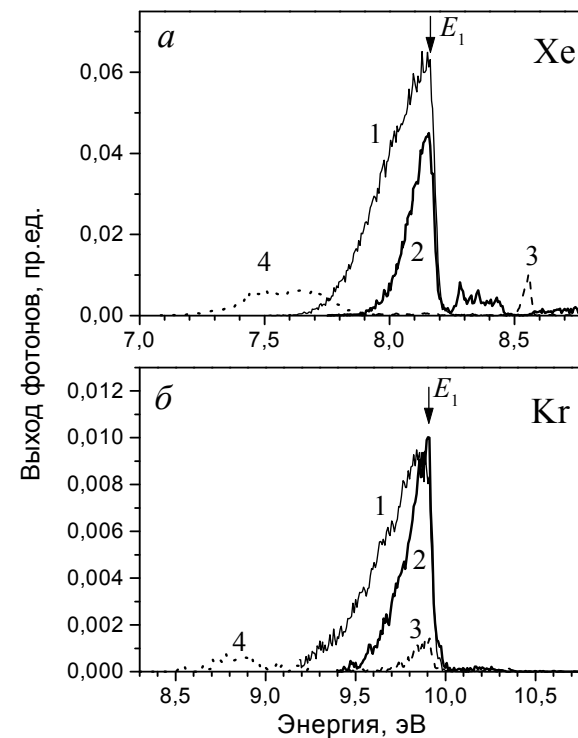


Рисунок 5.8 – Спектры выхода фотонов измеренные во временном окне W2 при $T = 7$ К: *a* – кристаллов ксенона, *б* – кристаллов криптона

Интенсивность и форма кривых выхода фотонов 1, 2 и 3 на рисунках 5.7–5.9 существенно отличаются от соответствующих калибровочных кривых 4. В кривых 1, 2 и 3 наблюдается сложная суперпозиция различных процессов поглощения и изменения интенсивности отражения, кото-

рое особенно сильно заметно в области продольно-поперечного расщепления (рис. 5.6).

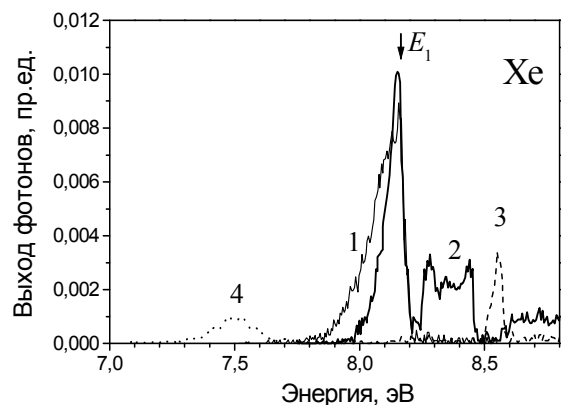


Рисунок 5.9 – Спектры выхода фотонов криокристалла ксенона измеренные во временном окне W3 при $T = 7$ К

При записи спектров выхода фотонов на рис. 5.7–5.9 происходило "скрещивание" первичного и вторичного монохроматоров. Поэтому, в случае временного окна W1 влияние экситонного поглощения на форму кривых выхода фотонов относительно мало и обычно слабо заметно на интенсивном фоне, создаваемом синхротронными импульсами. Чтобы выделить эти слабые вариации на интенсивном фоне, кривые на рис. 5.7 представлены в логарифмической шкале. Скрещивание монохроматоров приводит к насыщению регистрирующей системы, работающей в режиме счета отдельных импульсов. Этим объясняется плоская вершина спектров на рис. 5.7. И тем не менее на рис. 5.7 четко видны как пороговые энергии E_1 (табл. 4.2), так и энергии резкого уменьшения отражения (8,58 эВ для ксенона и 10,35 эВ для криптона). При увеличении энергии возбуждающих фотонов выше энергии резкого уменьшения отражения, возрастает коэффициент пропускания образца, растет глубина, на которую происходит возбуждение образца, и увеличивается число создаваемых экситонов, автолокализация которых формирует молекулярные центры, излучающие M -полосу (рис. 5.6).

Интенсивности спектров 1, 2 и 3 (рис. 5.7–5.9) превышают интенсивность соответствующих калибровочных кривых 4, что свидетельствует о том, что форма спектров выхода фотонов действительно определяется именно процессами создания экситонов.

В диапазоне энергий $E < E_1$ поглощение фотонов происходит в лоренцовском крыле полосы поглощения экситонов, что приводит к рождению экситонов непосредственно на дне экситонной зоны. Энергии таких экситонов недостаточно для преодоления барьера между состояниями свободных и автолокализованных экситонов, и поэтому они не дают вклада в спектры возбуждения автолокализованных экситонов (рис. 5.6, рис. 5.8). Следовательно, в диапазоне $E < E_1$ спектр люминесценции содержит только излучение свободных экситонов.

Особенности кривых выхода фотонов в диапазоне $E < E_1$ определяются конкуренцией двух процессов. Во-первых, происходит образование свободных экситонов вследствие поглощения фотонов в лоренцовском крыле полосы поглощения экситонов. Соответствующий коэффициент поглощения имеет вид

$$\kappa(E) \approx \frac{2\pi N \hbar^2 e^2 f_{01} \Gamma}{m_e E_{FE} \sqrt{\epsilon_0} (E - E_{FE})^2}, \quad (5.2)$$

где f_{01} – сила осциллятора, N – число атомных узлов в единице объема решетки, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость, Γ – декремент затухания поляритонов [149]. Во-вторых, происходит упоминавшееся выше резонансное возбуждение локальных молекулярных центров. Сложная динамика формирования излучающих состояний оказывает непосредственное влияние на форму кривых затухания люминесценции (рис. 5.10) [137].

На рис. 5.10(б) для образца ксенона, соответствующего кинетике 2 на рис. 5.5, представлено семейство кривых затухания люминесценции, измеренных при селективном возбуждении фотонами с энергиями как выше, так и ниже энергетического положения дна нижней $\Gamma(3/2)$, $n=1$ экситонной зоны, обозначенного FE на рис. 5.10(а). Энергии фотовозбуж-

дения указаны на рис. 5.10(а) стрелками. Все кривые затухания на рис. 5.10(б) измерялись для $E = E_{FE}$. Поэтому, в частности, кривая 12 представляет случай скрещивания монохроматоров.

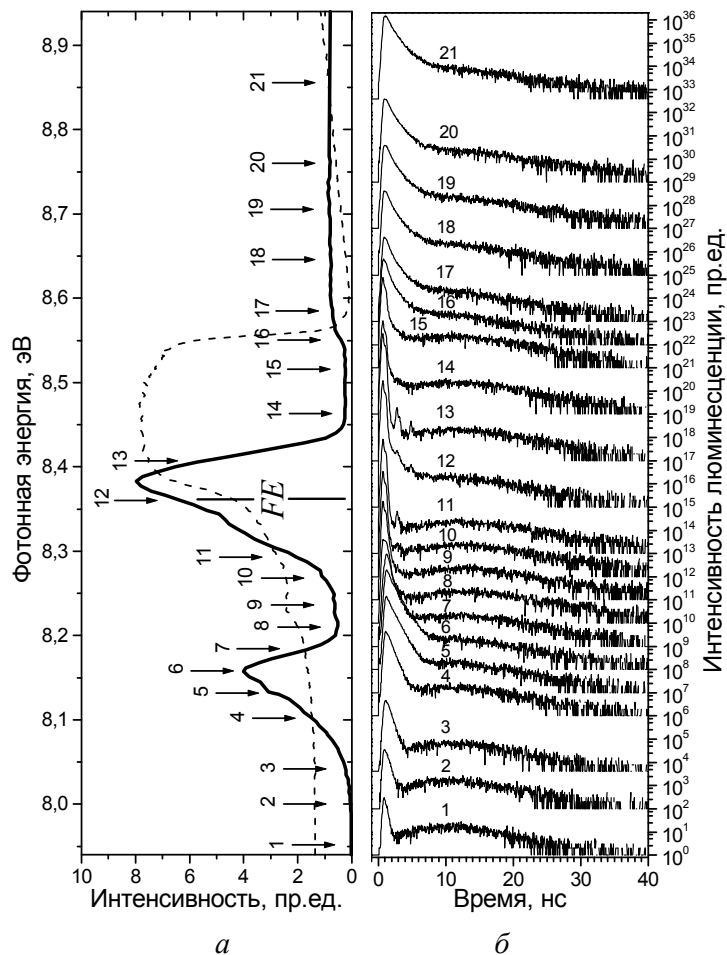


Рисунок 5.10 – Затухание люминесценции криокристаллов Хе, измеренное при $E = E_{FE}$ и $T = 7$ К: *а* – спектр возбуждения полосы *FE* и спектр отражения (пунктир), *б* – кривые затухания *FE*-люминесценции при возбуждении фотонами с энергиями, указанными на (*а*) стрелками

Для калибровки на рис. 5.10(а) приведен также спектр отражения кристаллического ксенона. Заметим, что кривые 16–21 подобны; на кривых 8–11 практически отсутствует экситонный пик, который наиболее интенсивен в группе кривых 1–6.

На рис. 5.11 представлены результаты, подобные рис. 5.10, но для кристалла ксенона, кинетика распада *FE*-люминесценции которого аналогична кинетике 1 рис 5.5, и для которого отсутствовали длинные "хвосты" на кривых затухания (в нем отсутствовали процессы рассеяния экситонов на дефектах и цепочечные процессы последовательных ионизации экситонов и рекомбинации образовавшихся при этом электрон-дырочных пар на дефектах) [137].

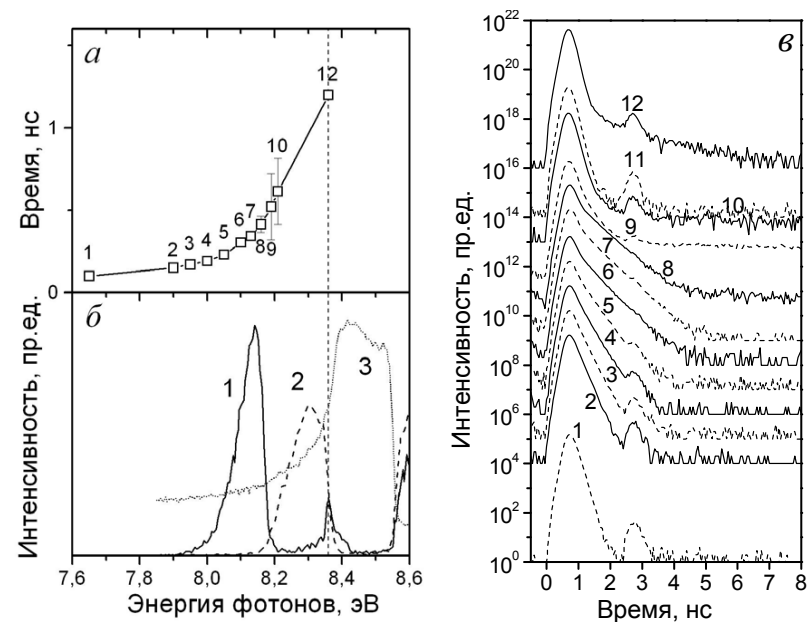


Рисунок 5.11 – Люминесценция криокристаллов Хе: *а* – зависимость времени затухания *FE*-люминесценции от энергии возбуждения, *б* – спектры: 1 – спектр возбуждения полосы *FE*, 2 – спектр возбуждения полосы *M*; 3 – спектр отражения, *в* – кривые затухания *FE*-люминесценции при возбуждении фотонами с энергиями, отмеченными на (*а*) соответствующими точками

На рис. 5.11(в) представлено семейство кривых затухания люминесценции, измеренных при селективном возбуждении фотонами с энергиями $E \leq E_{FE}$, ниже энергетического положения дна нижайшей $\Gamma(3/2), n=1$ экситонной зоны, обозначенного вертикальным пунктиром на рис. 5.11(а) и рис. 5.11(б). Энергии фотовозбуждения обозначены точками на рис. 5.11(а).

Анализ кривых затухания FE -люминесценции свидетельствует об изменении радиационного времени затухания (времени жизни) экситонов в диапазоне 0,15–1,2 нс (рис. 5.11(в), кривые 2–12). Кривая 1 с временем жизни $\tau_0 = 0,1$ нс, которая показана для калибровки, представляет собой так называемый "stray light" – свертка кинетики синхротронного импульса и функции отклика детектирующей электроники. Эта величина τ_0 является нижним пределом определения возможных времен высвечивания.

Особенность на кривых рис. 5.11(в) вблизи $t = 2,7$ нс обусловлена пространственной структурой позитронного пучка в канале синхротрона (так называемый "side-bunch"), является проявлением аппаратной функции синхротрона и не связана с процессами, происходящими в криокристаллах.

Провал в спектрах возбуждения свободных экситонов криокристаллов ксенона и криптона в области энергий $E_1 < E < E_2$ (табл. 4.2), так же как и максимум в спектрах возбуждения "дефектной" компоненты M_1 квазимолекулярной люминесценции, объясняется непосредственным поглощением света квазимолекулярными локальными центрами, образующимися вследствие тепловых флуктуаций [133]. Именно в диапазоне $E_1 < E < E_2$ наблюдалась максимальная погрешность при разложении полосы M на компоненты, причем именно для компоненты M_1 приходилось зачастую даже корректировать ее спектральные параметры для удовлетворительного завершения процедуры разложения.

В работе [152] было проведено специальное исследование структуры спектров молекулярной люминесценции при селективном фотовозбуждении криокристаллов в области $E_1 < E < E_2$ и в области экситонных энергий $E > E_2$. На рис. 5.12 представлены спектры квазимолекулярной

люминесценции криокристаллов криптона, ксенона и аргона при $T = 15$ К, причем для случаев ксенона (рис. 5.12(а)) и криптона (рис. 5.12(б)) оказалось, что при фотовозбуждении в области $E_1 < E < E_2$ спектр люминесценции может быть аппроксимирован единственным гауссианом, который обозначен M' : полоса 1 на рис. 5.12(а) записана при энергии возбуждающих фотонов $h\nu = 8,21$ эВ; полоса 1 на рис. 5.12(б) записана при энергии возбуждения $h\nu = 10,0$ эВ.

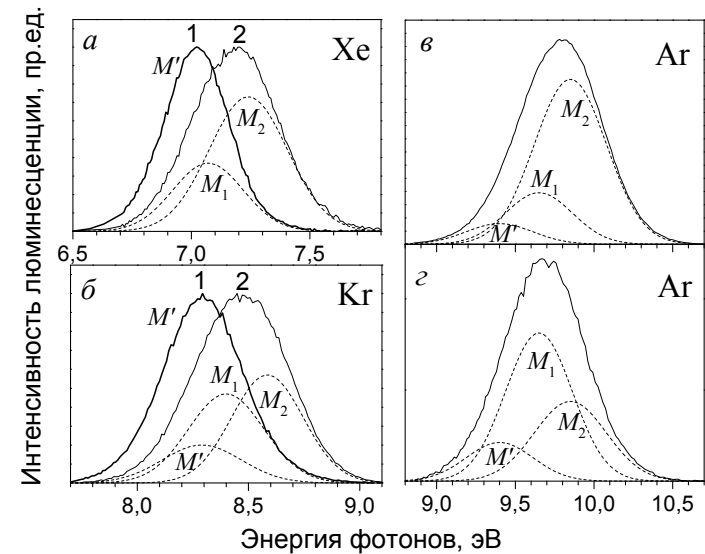


Рисунок 5.12 – Компоненты спектра квазимолекулярной люминесценции криокристаллов: а – ксенона, б – криптона, в и г – аргона

Для криокристаллов аргона не удалось подобрать энергию возбуждения, при которой компонента M' была единственной молекулярной полосой в спектре, однако учет наличия полосы M' , связанной с люминесценцией локальных молекулярных центров, непосредственно возбуждаемых фотонами, значительно повысил точность аппроксимации молекулярных спектров и при энергиях возбуждения $E > E_2$ как для криокристаллов аргона, так и для криокристаллов ксенона и криптона. На-

пример, на рис. 5.12 (б) приведено разложение полосы 2 криптона на компоненты M' , M_1 и M_2 при энергии возбуждения $h\nu=11,07$ эВ ($E > E_2$). На рис. 5.12(в) и 5.12(г) приведены разложения молекулярных полос криокристаллов аргона при фотовозбуждении с энергиями $h\nu=12,78$ эВ (рис. 5.4(в), $E > E_2$) и $h\nu=11,8$ эВ (рис. 5.12(г), $E < E_2$). Спектральные параметры полос M' для криокристаллов ксенона, криптона и аргона приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4 – Положение и полуширина полос M' атомарных криокристаллов (в эВ)

	Хе	Кг	Ар
Спектральное положение	7,023	8,29	9,4
Полуширина	0,204	0,252	0,3

Люминесценция свободных экситонов в криокристаллах аргона зарегистрирована только в катодолуминесценции [64]. На рис. 5.13 представлены две серии спектров, записанные с двух различных образцов аргона, для различных температур в области 5–37 К. В отличие от криокристаллов ксенона и криптона (рис. 3.25) полосы E_1 и E_2 , соответствующие переходам из $\Gamma(3/2), n=1$ и $\Gamma'(3/2), n=1$ зон, соответственно, спектрально не разрешены, но их суммарная термическая эволюция определяет "аномальное" смещение максимума полосы FE -люминесценции [64]. Асимметричная при низких температурах полоса FE становится симметричной с повышением температуры. Такое поведение полосы люминесценции свободных экситонов криокристаллов аргона адекватно укладывается в поляритонную модель формирования полос люминесценции свободных экситонов в атомарных криокристаллах [177].

В фотолюминесценции криокристаллов аргона (рис. 2.8), в отличие от катодолуминесценции (рис. 5.13), люминесценция свободных экситонов не зарегистрирована. Поэтому в случае аргона невозможно проводить

исследования фотовозбуждения полосы FE , подобные описанным выше (рис. 5.5 и рис. 5.10).

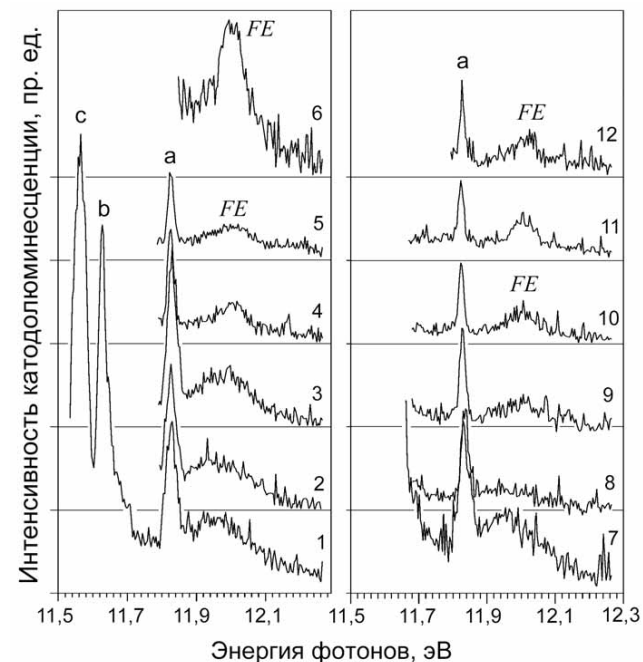


Рисунок 5.13 – Катодолуминесценция свободных экситонов криокристаллов аргона при различных температурах: 1, 2, 7 – 5 К; 3 – 12 К; 4, 5 – 20 К; 6, 12 – 37 К; 8 – 9 К; 9 – 17 К; 10 – 24 К; 11 – 32 К

Несмотря на это, в спектрах возбуждения компонент квазимолекулярной люминесценции криокристаллов аргона пороговые энергии E_1 и E_2 (табл. 4.8) проявляются так же отчетливо, как и в спектрах возбуждения криокристаллов ксенона и криптона.

Поэтому в работе [144] было исследовано влияние на оптические спектры криокристаллов аргона локальных центров, образующихся ещё в основном состоянии кристалла вследствие сближения атомов из-за термического разупорядочения кристаллической решётки [282] и формирующих компоненту M' полосы M .

На рис. 5.14 представлены спектр выхода фотонов, записанный подобно рис. 5.9 во временном окне $\delta t = 10$ нс, $\Delta t = 35$ нс для $h\nu = 11,47$ эВ (рис. 5.14(а)), спектр возбуждения M -полосы, записанный для $h\nu = 11,27$ эВ на левом, "дефектном" крыле (рис. 5.14(б)), спектр возбуждения W -полосы, записанный для $h\nu = 11,27$ эВ (рис. 5.14(в)), и спектр отражения (рис. 5.14(г)) [144].

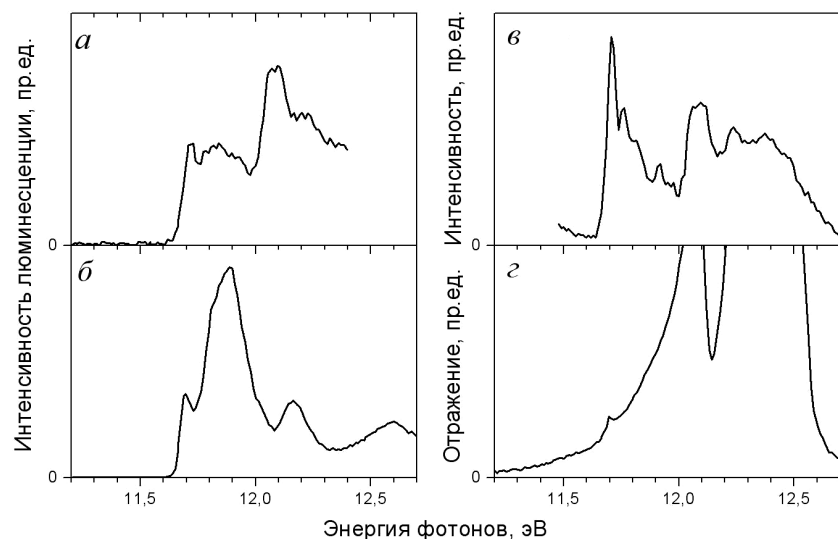


Рисунок 5.14 – Спектры криокристаллов аргона при $T = 10$ К: a – спектр выхода фотонов, b – спектр возбуждения полосы M , c – спектр возбуждения полосы W , d – спектр отражения

На всех спектрах проявляется пороговая энергия E_1 , начиная с которой происходит поглощение фотонов локальными центрами, формирующими полосу M' в люминесценции.

5.4. ЭКСИТОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ АННИГИЛЯЦИЯ ДЕФЕКТОВ

Роль локальных центров является определяющей и при протекании процессов, обратных процессам образования френкелевских пар. Локали-

зация электронных возбуждений, сопровождающаяся концентрацией и высвобождением в решётку значительной доли их энергии вследствие инициации смещений атомов, может приводить не только к образованию дефектов в совершенной решётке, но и к трансформации дефектов и даже к аннигиляции компонент пар Френкеля. При этом необходимо учитывать несколько микроскопических механизмов.

В центре экситонной зоны состояния свободного и автолокализованного квазиатомного экситонов смешиваются, и процесс автолокализации может быть рассмотрен в неадиабатическом подходе как трансформация кинетической энергии зонного экситона в кинетическую энергию локального колебательного движения атомов при туннелировании ядерной подсистемы [3]. Процесс поглощения фотонов происходит через промежуточный этап в переходах между зоной и квазимолекулой с участием одноцентрового метастабильного квазилокального состояния, и генерация в решётке таких высоковозбужденных локальных центров существенно влияет на процессы перестройки решётки. Одноцентровая автолокализация, в свою очередь сопровождается образованием микрополостей вокруг возбужденного атома.

Расчеты методом молекулярной динамики [185, 301] показывают, что при формировании микрополостей происходит значительный локальный разогрев и осцилляции прилегающей к локальному центру области кристаллической решётки. Релаксация горячих квазиэкимерных состояний автолокализованных экситонов происходит по прыжковому механизму с взрывным испусканием пакета фононов [189], что также индуцирует лабильзацию кристаллической решётки и может привести к аннигиляции исходных дефектов.

Катодолуминесцентные исследования показали, что при неселективном возбуждении кристалла относительно слабые процессы аннигиляции исходных дефектов маскируются значительно более интенсивными процессами дефектообразования. Поэтому для выделения аннигиляционных процессов было использовано селективное возбуждение образцов кристаллического криптона фотонами с энергией $h\nu = 10,55$ эВ вблизи центра экситонной зоны $\Gamma(3/2)$, $n=1$ в области поглощения локальными

центрами [3]. Как было показано выше (п. 4.2), в кристаллах отличного кристаллического качества, выращенных методом медленного изобарического роста, возбуждение электронной подсистемы приводит к образованию пар Френкеля, что проявляется в росте интенсивности дефектной компоненты M_1 . Чтобы проявились эффекты, связанные с аннигиляцией дефектов, необходимо вырастить образец с достаточно высокой концентрацией исходных дефектов.

Экситонно-стимулированная аннигиляция дефектов была зарегистрирована в образце твердого криптона, выращенном методом быстрой конденсации при $T = 55$ К и быстром охлаждении до $T = 6$ К, при котором исходные дефекты были "заморожены" в решётке криптона [116].

На рис. 5.15 показана эволюция M -полосы кристалла криптона под селективным ($h\nu = 10,55$ эВ) фотооблучением. Интенсивность "дефектной" компоненты M_1 уменьшалась под облучением, в то время как интенсивность компоненты M_2 росла. Это перераспределение интенсивности между компонентами отражало процесс аннигиляции дефектов в решётке криптона.

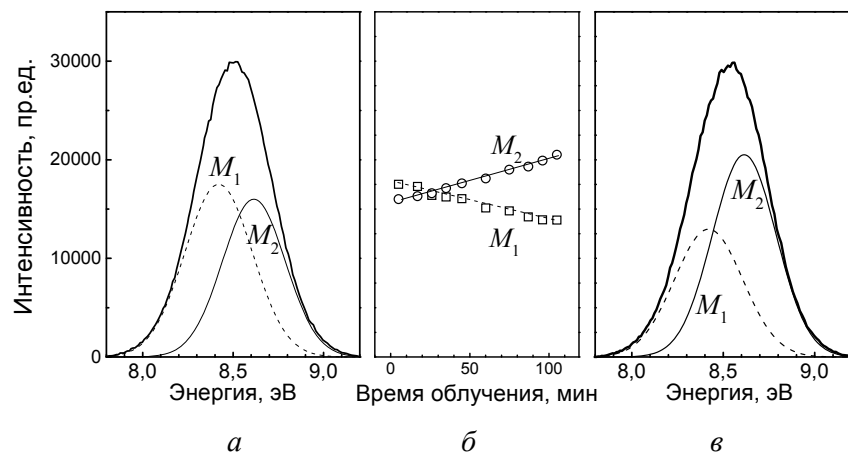


Рисунок 5.15 – Эволюция M -полосы кристаллов криптона при возбуждении фотонами с энергией $h\nu = 10,55$ эВ при $T = 6$ К: a – до облучения, $б$ – дозовые кривые, $в$ – после облучения

Локальный разогрев решётки вследствие локализации электронных возбуждений стимулирует рост подвижности вакансий и междоузельных атомов, что увеличивает вероятность взаимной аннигиляции компонент пар Френкеля в кристаллах. При этом, поскольку локализация энергии электронных возбуждений происходит в объёме сравнимом с объёмом элементарной ячейки, то отжигаться могут только точечные дефекты, но не трех-, двух- и одномерные дефекты. Радиационно-индуцированная диффузия междоузельных атомов или вакансий может приводить, помимо их взаимной рекомбинации, также к аннигиляции этих дефектов на таких дефектах решётки, как поверхности, межблочные границы, дислокации и полости в объёме кристаллов.

Таким образом, в работе [116] было впервые зарегистрировано явление экситонно-стимулированной аннигиляции точечных дефектов в атомарных кристаллах.

5.5. АГРЕГАЦИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ

Накопление стабильных дефектов в решётке атомарных кристаллов приводит к росту дефектных компонент в полосах люминесценции. Однако, начиная с определенного момента времени, когда концентрация дефектов в решётке становится настолько большой, что создание новых пар Френкеля не приводит к формированию новых изолированных дефектов, вновь создаваемые дефекты образуются вблизи уже существующих дефектов. Локализация электронного возбуждения на таком "составном" дефекте также даст вклад в дефектные компоненты полос люминесценции, но рост их интенсивности прекратится. И, наконец, когда такие составные дефекты начнут сливаться между собой – начнется процесс агрегации дефектов – интенсивность дефектных компонент начнет убывать с течением времени облучения.

Пример такой эволюции дозовой кривой со временем облучения приведен на рис. 5.16 [114, 171]. Образец твердого ксенона облучался при $T = 21$ К фотонами с энергией $h\nu = 9,15$ эВ в области полосы поглощения триплетных экситонов $\Gamma(3/2)$, $n = 2$. Дозовая кривая для компоненты M_1 демонстрирует рост в течение первых 110 мин, затем кривая выходит на

насыщение (интервал 110–200 мин), и, наконец, через 200 мин после начала облучения, начинается этап агрегации дефектов, сопровождающийся уменьшением интенсивности компоненты M_1 .

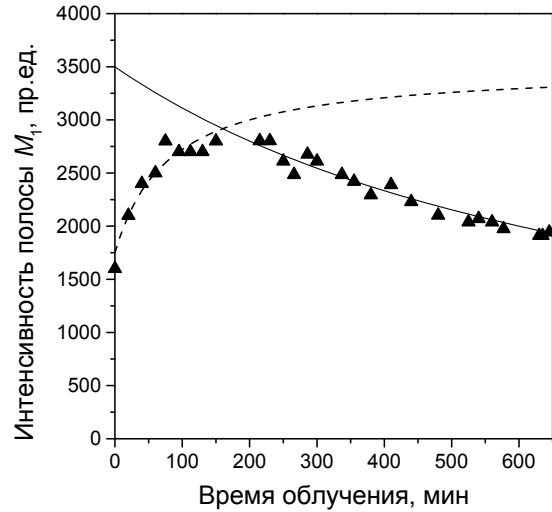


Рисунок 5.16 – Дозовая зависимость компоненты M_1 твердого ксенона, и её интерполяция по формулам (5.9) (пунктир) и (5.12) (сплошная кривая)

Кинетический анализ процесса накопления дефектов в результате образования метастабильных локальных центров и формирования дефектной фазы вследствие агрегации дефектов в атомарных криокристаллах провела методами аналитической химии твердого тела Н.Ю. Масалитина в работах [163, 165–168, 170, 171]. Используемая модель рассматривает процесс дефектообразования как комбинацию трех различных процессов



Процесс (5.3) отражает локализацию мобильного возбуждения E (экситона или дырки) с константой скорости k_1 на центре захвата, T , и формирование возбужденного метастабильного локального центра MTE . В качестве такого метастабильного локального центра может выступать квазиатомный автолокализованный экситон, квазимолекулярный автолокализованный экситон или автолокализованная дырка. Такой метастабильный локальный центр можно рассматривать как метастабильный короткоживущий дефект решётки. В случае идеальной решётки автолокализация мобильного возбуждения может происходить вблизи любого атома решётки. Радиационный распад короткоживущего MTE -центра либо возвращает решётку в исходное состояние с константой скорости k_{-1} (процесс (5.4)), либо формирует постоянный дефект D (пару Френкеля) в процессе (5.5) с константой скорости k_2 .

Предполагается, что низкая интенсивность стационарного облучения создает низкую постоянную концентрацию мобильных возбуждений, N_0 , которая намного меньше концентрации центров захвата, $n_T \gg N_0$, и на первоначальном этапе облучения n_T может считаться постоянной.

Система кинетических уравнений, описывающая изменение во времени концентрации MTE -центров n_{MTE} , центров захвата n_T , и стабильных дефектов n_D будет иметь вид

$$\frac{dn_{MTE}}{dt} = k_1 n_E n_T - k_{-1} n_{MTE} - k_2 n_{MTE}, \quad (5.6)$$

$$\frac{dn_T}{dt} = k_{-1} n_{MTE} - k_1 n_E n_T, \quad (5.7)$$

$$\frac{dn_D}{dt} = k_2 n_{MTE}. \quad (5.8)$$

Из кинетического уравнения (5.7) можно определить константу $B_1 = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{n_E \cdot n_T}{n_{MTE}}$, и, учитывая, что радиационно-индуцированные электронные возбуждения могут быть или свободными, или локализованными,

$N_0 = n_E + n_{MTE}$, получаем $\frac{dn_D}{dt} = B_2$, где $B_2 = \frac{k_2 N_0 n_T}{B_1 + n_T}$ – является постоянной величиной.

Таким образом, на начальном этапе облучения (когда концентрация дефектов n_D мала) концентрация дефектов растет линейно со временем, $n_D = B_2 \cdot t$. Линейный рост "1"-компонент в начале облучения был экспериментально зарегистрирован во всех экспериментах по исследованию процессов дефектообразования в атомарных криокристаллах [1]. Зависимость интенсивности люминесценции "дефектной" полосы от времени в начале эксперимента, когда концентрация точечных дефектов в образце минимальна и в условиях стационарного облучения может быть представлена в виде

$$I(t) = I_1(0) + \frac{K \cdot t}{L + t}, \quad (5.9)$$

где $I_1(0)$ – начальная интенсивность "дефектной" люминесценции вследствие того, что $n_D \neq 0$ при $t = 0$; K – насыщающее значение ($I_1(t) - I_1(0)$) при $t \rightarrow \infty$

$$K = k_2 N_0, \quad (5.10)$$

L – характеристическая константа данного образца

$$L = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 B_2}. \quad (5.11)$$

При продолжительном облучении, считая неизменной скорость процесса конверсии мобильных электронных возбуждений в дефекты, в рамках рассматриваемой модели предполагается, что при высокой концентрации дефектов n_D формирование метастабильного локального центра вблизи существующих дефектов не приведет к образованию нового

точечного дефекта, а стимулирует агрегацию существующих дефектов и рост дефектной фазы в кристалле в процессе $MTE + D \rightarrow DD$. Кинетическая зависимость в этом случае имеет вид

$$I(t) = \frac{K \cdot L'}{L' + t}, \quad (5.12)$$

где $L' \sim \frac{n_{MTE} \cdot n_D}{n_{DD}}$. Подгонка экспериментальных данных по формулам (5.9) и (5.12) для криокристалла ксенона (рис. 5.16) наилучшим образом возможна при значениях констант $K = 1650$ cps, $L = 40$ мин, $L' = 800$ мин.

Отметим также, что косвенным свидетельством агрегации дефектов является изменение полуширины компонент спектра молекулярной люминесценции сильно дефектных кристаллов при облучении электронным пучком [87].

ГЛАВА 6

МОДИФИКАЦИЯ КРИОКРИСТАЛЛОВ

РИДБЕРГОВСКИМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ

В криокристаллах инертных элементов существует два канала автолокализации – в квазиатомные и квазиэксимерные состояния, которые представляют собой возбужденный атом или эксимерную молекулу в микрополости, образующейся при смещении окружающих атомов.

Квазиэксимерная автолокализация экситонов энергетически выгодна для всех атомарных криокристаллов, квазиатомная автолокализация экситонов реализуется лишь в криокристаллах легких элементов – в неоне и аргоне. При квазиатомной автолокализации полость образуется за счет расталкивания ближайших соседей электронным облаком возбужденного атома R^* . Такое различие связано с тем, что поляризуемость атомов инертных элементов понижается в ряду Хе, Кг, Аг, Не, так же уменьшается и сродство к электрону [7, 10], которое, в случае криокристаллов аргона и неона становится отрицательным. Отрицательное сродство к электрону означает, что электрон, покидая поверхность кристалла, приобретает дополнительную кинетическую энергию. Кроме того, в ряду в ряду криокристаллов Хе, Кг, Аг, Не перекрытие экситонных зон уменьшается, и скорость экситонной релаксации снижается.

На рис. 6.1 приведены спектры отражения и возбуждения люминесценции автолокализованных экситонов атомарных криокристаллов. Спектры возбуждения записаны для энергий $h\nu^{\text{Ne}} = 16,0$ эВ, $h\nu^{\text{Ar}} = 9,54$ эВ, $h\nu^{\text{Kr}} = 8,43$ эВ, $h\nu^{\text{Xe}} = 7,38$ эВ.

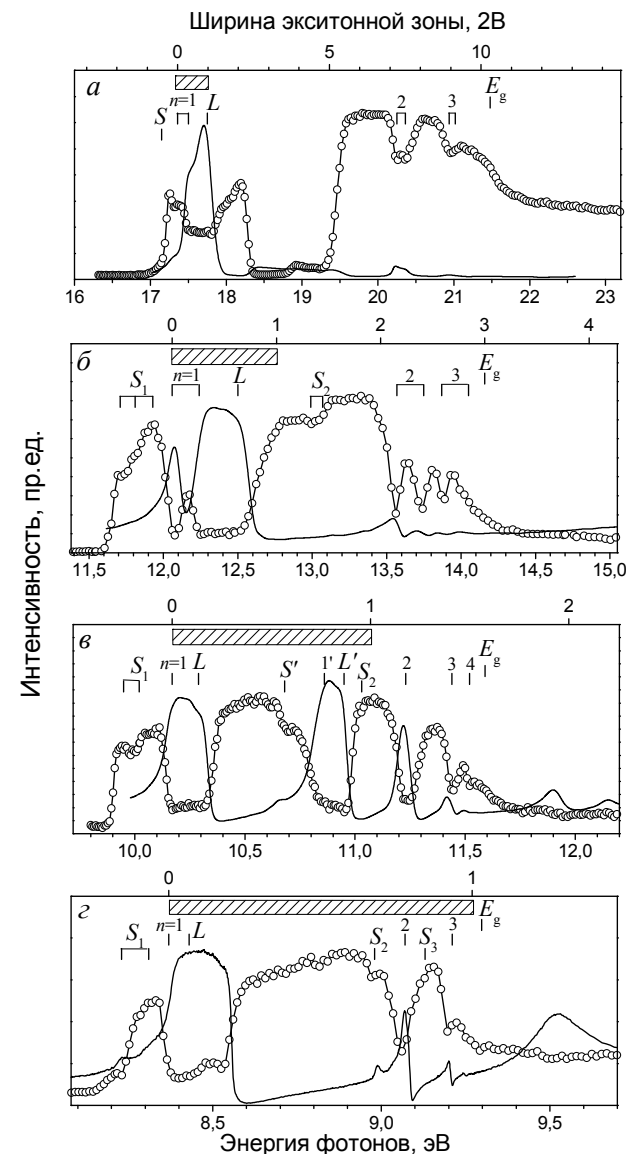


Рисунок 6.1 – Спектры отражения (сплошные линии) и возбуждения люминесценции (точки) атомарных криокристаллов при $T = 5$ К: а – спектры неона, б – спектры аргона, в – спектры криптона, г – спектры ксенона

В верхней части каждого рисунка заштрихованным прямоугольником обозначена ширина нижайшей экситонной зоны $2B$ (табл. 1.2). Вследствие специфики атомов инертных элементов – заполненности внешних электронных оболочек – любые возбуждения атома в основном состоянии являются возбуждениями ридберговского типа, то есть они происходят с увеличением главного квантового числа. Особенностью ридберговских возбуждений является резкое увеличение размера электронного облака атома. В сочетании с отрицательным сродством к электрону окружающей решётки, такие квазиатомные ридберговские возбуждения стимулируют настолько значительные атомные смещения в окружении возбужденного центра, что образующаяся деформация в виде микрополости (для обозначения которой часто используют термин "bubble") приводит к созданию точечных наноразмерных дефектов – пар Френкеля (вакансия и междоузельный атом) [1].

Энергия полос люминесценции квазиатомного центра, находящегося в такой микрополости, близка к положению соответствующих линий в спектре газа (табл. 6.1). Наиболее сильно эффект квазиатомной автолокализации проявляется в твердом неоне, в котором люминесценция автолокализованных экситонов является доминирующим каналом свечения.

Таблица 6.1 – Энергия нижайших переходов в атомах инертных элементов (в эВ)

Переход	Xe	Kr	Ar	Ne
$^3P_2 - ^1S_0$	8,315	9,915	11,548	16,619
$^3P_1 - ^1S_0$	8,440	10,032	11,624	16,671
$^3P_0 - ^1S_0$	9,450	10,560	11,720	16,718
$^1P_1 - ^1S_0$	9,569	10,644	11,828	16,848

Возможны три основных способа стимулирования неупругих процессов в решётке, используя силы, возникающие при расширении электронного облака атома при формировании ридберговского состояния.

Первый способ модификации кристаллической структуры криокристалла реализуется в ходе собственно квазиатомной автолокализации экситона, о которой шла речь выше. В этом случае возбуждение электронной подсистемы всего криокристалла как целого завершается формированием локальных возбужденных центров ридберговского типа, что и приводит к изменению структурных свойств кристалла. При этом существенным является тот факт, что, однажды возникнув, точечный дефект становится центром вторичной локализации экситонов.

Такая вторичная локализация на дефекте не является автолокализацией экситона в идеальной решётке, люминесценция такого локализованного экситона отличается по своим спектроскопическим параметрам от люминесценции автолокализованного экситона, а это означает, что экситоны в атомарных криокристаллах могут быть использованы не только как инструменты модификации кристаллической структуры, но и как люминесцентные зонды, тестирующие кристаллическое качество образца.

Вторым возможным механизмом стимуляции неупругих процессов в решётке атомарного криокристалла является возбуждение ридберговского состояния примесного атома в финале релаксации электронных возбуждений матрицы. Возбуждение примесного состояния возможно в случае, когда энергия такого состояния ниже, чем энергия зонных состояний матрицы, поэтому для неоновой матрицы можно использовать примесные атомы Ar, Kr и Xe, а для матрицы аргона – атомы Kr и Xe [9].

И в данном случае спектроскопические параметры примесных центров в регулярной решётке и вблизи дефекта будут отличаться, поэтому возбуждение ридберговских состояний примесных атомов одновременно является и источником структурных нарушений, и индикатором степени дефектности кристаллической решётки.

Третьим механизмом является модификация структуры решётки вследствие образования ридберговского состояния примеси, вызванного её селективным резонансным возбуждением фотонами, энергия которых недостаточна для возбуждения матрицы – матрица для них является прозрачной. Третий механизм отличается от второго способом передачи энергии возбужденному локальному центру. Возбуждение ридберговского состояния примесного атома вторым методом происходит в результате

энергетической релаксации электронной подсистемы кристаллической матрицы, а в третьем случае – вследствие селективного фотопоглощения, в результате резонансного возбуждения фотонами.

Для исследования этих трех методов модификации криокристаллов были использованы взаимодополняющие методики катодOLUMИНЕСЦЕНТНОЙ спектроскопии [156] и фотOLUMИНЕСЦЕНЦИИ [161].

6.1. КВАЗИАТОМНАЯ АВТОЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭКСИТОНОВ

Локализация электронных возбуждений в состоянии квазиатомного типа наблюдается в криокристаллах аргона и неона [8], а также при селективном возбуждении в этих кристаллах примесных центров, возбужденное состояние которых имеет ридберговский характер [7].

Твердый неон выделяется в ряду криокристаллов инертных элементов доминированием процессов релаксации электронных возбуждений, завершающихся формированием квазиатомных возбужденных центров, которые, вследствие значительного негативного сродства электрона, представляют собой возбужденный атом, находящийся в микрополости диаметром 0,8 нм, и спектр свечения которого поэтому имеет ярко выраженный квазиатомный характер [5].

Экспериментальное доказательство существования дефектообразования в твердом неоне, стимулированного именно автолокализацией экситонов в квазиатомные состояния, было получено при исследовании дозовых зависимостей интенсивностей компонент полосы квазиатомной люминесценции твердого неона при селективном фотовозбуждении образцов с энергиями $h\nu = 20$ эВ [142], что обеспечивало возбуждение только экситонов с $n=1$, а рекомбинационный канал был при этом исключен (для неона $E_g = 21,48$ эВ (табл. 1.2)).

Автолокализация экситонов в твердом неоне иллюстрирует пример первого метода модификации образца неупругими процессами, индуцированными созданием ридберговских возбуждений. На рис. 6.2 показаны общий вид спектра фотOLUMИНЕСЦЕНЦИИ твердого неона (рис. 6.2(a)), и эволюция спектра люминесценции в ходе селективного облучения образца фотонами с энергией $h\nu = 20$ эВ.

Полоса A твердого неона, соответствующая терму 3P_1 в свободном атоме неона, имеет сложную структуру [80, 304]. Компонента A_0 формируется возбужденными атомами, которые десорбировали с поверхности кристалла. Компонента d образуется возбужденными центрами в другом (3P_2) возбужденном состоянии. Компоненты A_2 и A_1 полосы A соответствуют автолокализованным квазиатомным экситонам и возбужденным квазиатомным центрам, локализованным на дефектах.

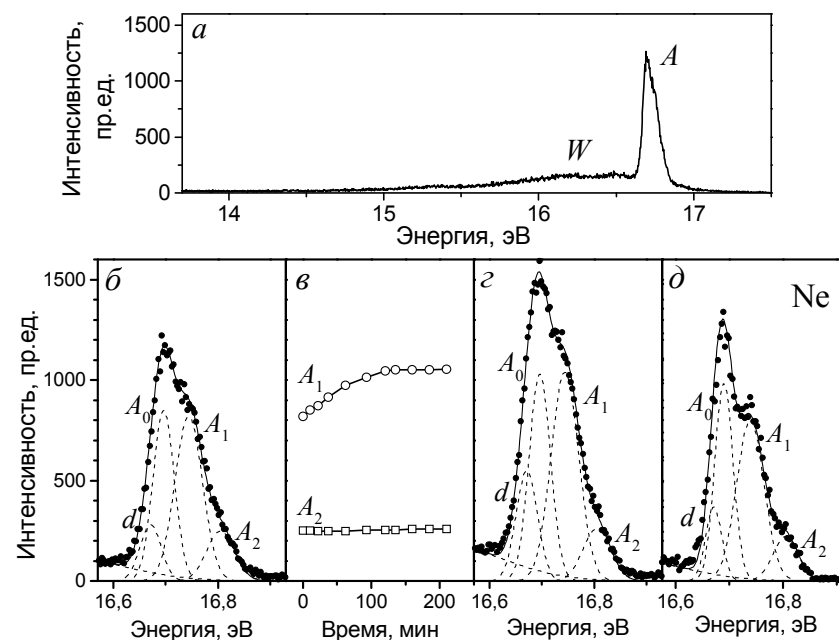


Рисунок 6.2 – ФотOLUMИНЕСЦЕНТНЫЙ мониторинг образования пар Френкеля, индуцированного автолокализацией экситонов в криокристаллах неона при $T = 6$ К и энергии фотовозбуждения $h\nu = 20$ эВ: a – общий вид спектра фотOLUMИНЕСЦЕНЦИИ криокристаллов неона; b и c – эволюция спектра люминесценции полосы A под действием фотовозбуждения; d – дозовые зависимости компонент A_1 и A_2 ; d – полоса A после отжига образца при $T = 11,5$ К

В ходе облучения компонента A_1 разгоралась, а интенсивность компоненты A_2 осталась неизменной. Следовательно, облучение образца фо-

тонами с энергией $h\nu = 20$ эВ привело к увеличению концентрации дефектов, причем интенсивность дефектообразования могла регулироваться как изменением интенсивности облучения, так и изменением энергии возбуждающих фотонов. Температурный отжиг образца в течении 30 мин после окончания дозового эксперимента привел к существенному ослаблению дефектной компоненты люминесценции (рис. 6.2(д)).

Предварительное исследование радиационно-стимулированного дефектообразования методом катодолюминесценции [302] оставляло открытым вопрос о том, в результате какого процесса автолокализации – экситона, электрона или дырки – образуется дефект.

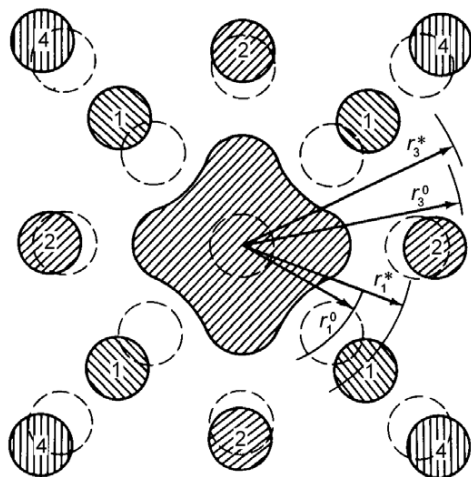


Рисунок 6.3 – Схема смещения атомов решетки вокруг возбужденного квазиатомного центра, r_1^0 , r_3^0 и r_1^* , r_3^* – радиусы первой и третьей конфигурационных сфер в отсутствии возбуждения и под действием электронного облака возбужденного центра

Только использование селективного фотовозбуждения синхротронным излучением, при котором образец возбуждался фотонами с энергией меньше, чем энергия образования электрон-дырочных пар в твердом неоне, позволило доказать, что дефекты формируются в ходе автолокализации экситонов сопровождающейся образованием микрополости в решетке кристаллов (рис. 6.3) [114, 142].

Образование пар Френкеля происходит в результате "квантового давления" электронного облака возбужденного атома на потенциальный барьер вакуум-кристалл [10]. При этом вокруг микрополости возникают неоднородные упругие напряжения в решетке – радиальное сжатие и сильное тангенциальное растяжение (рис. 6.3) [5]. Релаксация упругих напряжений происходит путем пластической деформации с переходом атома из плотноупакованного ряда в междоузельную позицию первой координационной сферы, т.е. становится энергетически выгодным локальное повышение координационного числа. Выигрыш в энергии при такой перестройке решетки, стимулированной автолокализацией экситонов в квазиатомные состояния в твердом неоне, намного превосходит энергию связи и распределяется по малому числу атомов ближайших координационных сфер. Таким образом, реализуется "собственный" (intrinsic) процесс деградации решетки неона вследствие автолокализации экситонов.

Для того чтобы детализировать процесс образования пар Френкеля, индуцированный локализацией электронного возбуждения на одном атоме, в работе [111] было проведено экспериментальное исследование деградации кристаллической решетки в ходе "несобственного" (extrinsic) процесса возбуждения примесных одноатомных центров в решетке неона.

6.2. ВОЗБУЖДЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ЭКСИТОНАМИ

Иллюстрацией второго метода модификации кристаллов ридберговскими возбуждениями является эксперимент по неселективному возбуждению твердой смеси 0,3% аргона в неоне электронным пучком с энергией 1 кэВ. При этом с помощью монохроматора регистрировалась сенсibilизированная катодолюминесценция примесных атомов аргона (рис. 6.4), нижайшие переходы которых лежат внутри запрещенной зоны матрицы неона. Компоненты полос на рис. 6.4 обозначены так же, как и на рис. 1.12 [64].

Компоненты дублетов в полосах люминесценции *a* и *b* (рис. 6.4), генетически связанные с $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$ и $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ переходами в свободном атоме, по-разному вели себя в процессе облучения образца пучком низкоэнергетичных электронов. Интенсивность дефектных компонент,

обозначенные индексом "1" (рис. 6.4), возрастала с увеличением дозы (времени) облучения, в то время как интенсивность компонент "2", формируемых излучением примесных атомов в недеформированной решётке, оставалась постоянной [1].

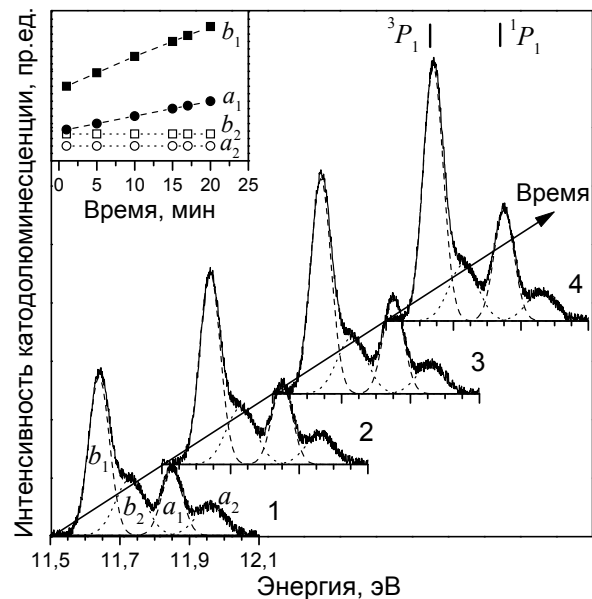


Рисунок 6.4 – Эволюция спектра катодолуминесценции примеси аргона в матрице неона с течением времени. Спектры 1, 2, 3 и 4 записаны через 1, 5, 10 и 15 минут после начала облучения. Вставка: дозовые зависимости интенсивности компонент люминесценции

Таким образом, примесная люминесценция оказывается чувствительным индикатором процессов дефектообразования. Расчеты методом молекулярной динамики [42, 303] подтвердили предложенную модель дефектообразования, стимулированного квазиатомной локализацией электронного возбуждения. При этом была рассчитана наиболее устойчивая конфигурация пары Френкеля – автолокализация экситона в неоне формирует микрополость, что приводит к образованию пары Френкеля вакансия-междоузельный атом (рис. 1.23).

Дефектная компонента b_1 (чистый неон – рис. 6.2, примесь аргона в неоне – рис. 6.4) излучается квазиатомными центрами вблизи вакансии, которые в процессе локализации создают пару Френкеля, что приводит образованию возбужденного атома в микрополости с присоединенными двумя вакансиями в первой координационной сфере. При этом энергия перехода уменьшается на 0,06 эВ в случае квазиатомной автолокализации экситона в криокристалле неона ("собственный" процесс) и на 0,1 эВ в случае локализации возбуждения на примесном атоме аргона в решётке неона ("несобственный" процесс) [80].

Таким образом, образование френкелевских пар в криокристаллах неона происходит как при автолокализации экситона (собственный процесс), так и при возбуждении примесного атома экситонами (несобственный процесс).

Создание микрополости вокруг возбужденного примесного центра может быть стимулировано также и возбуждением ридберговских состояний этого центра, радиус которых соизмерим с постоянной решётки матрицы [185, 301]. В этом случае решётка матрицы, окружающая область расширения вокруг возбуждения, также оказывается сжатой, и давление электронного облака примеси может индуцировать перестройку решётки, сопровождающуюся пластической деформацией с образованием одной или более пар Френкеля.

6.3. РЕЗОНАНСНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ

Третий метод модификации криокристаллов селективным резонансным возбуждением ридберговских состояний примесного атома был исследован на примере системы: атомарный ксенон в матрице криокристалла аргона. Спектры аналогичной системы были достаточно детально исследованы ранее [304]. На рис. 6.5 приведены спектры примесных локальных центров ксенона в матрице аргона в диапазоне энергий нижайших переходов в атоме ксенона (табл. 6.1).

Наличие кристаллического окружения и ридберговский характер возбуждений примесных атомов ксенона привели к уширению и сдвигу полос атомарной люминесценции и однозначно свидетельствовали о фор-

мировании микрополости вокруг возбужденного примесного атома в матрице криокристалла. Причем, в зависимости от наличия вблизи излучающего примесного атома вакансий или междоузельных атомов матрицы, спектральные характеристики полос примесной люминесценции изменялись, и в спектре наблюдалось несколько компонент, соответствующих данному переходу (рис. 6.5) [304].

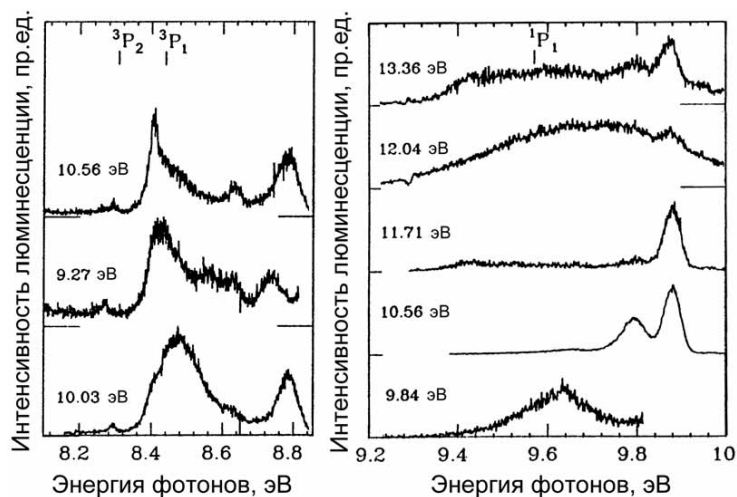


Рисунок 6.5 – Спектры фотолюминесценции примесных центров Хе в криокристаллах аргона в области атомных переходов атомов ксенона; у каждого спектра приведены энергии селективного фотовозбуждения

На основании этих спектроскопических данных было проведено исследование радиационно-индуцированной модификации кристаллической структуры аргоновой матрицы в системе ксенон в матрице аргона при селективном фотовозбуждении нижайшего ридберговского $6s$ состояния примесного атома ксенона в области прозрачности матрицы.

В свободной молекуле ХеАг межатомное расстояние увеличивается с 0,41 нм до 0,46 нм при возбуждении атома ксенона в 3P_1 состояние (рис. 1.13). В матрице аргона взаимодействие возбужденного s -электрона примеси ксенона с кристаллическим окружением приводит увеличению

расстояния от примесного атома до атомов матрицы с 0,372 нм до 0,454 нм [185].

Как и предполагалось, селективное возбуждение $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ перехода в примесном атоме ксенона, соответствующего возбуждению $n=6$ ридберговского состояния, приводило к образованию дефектов в матрице криокристаллов аргона.

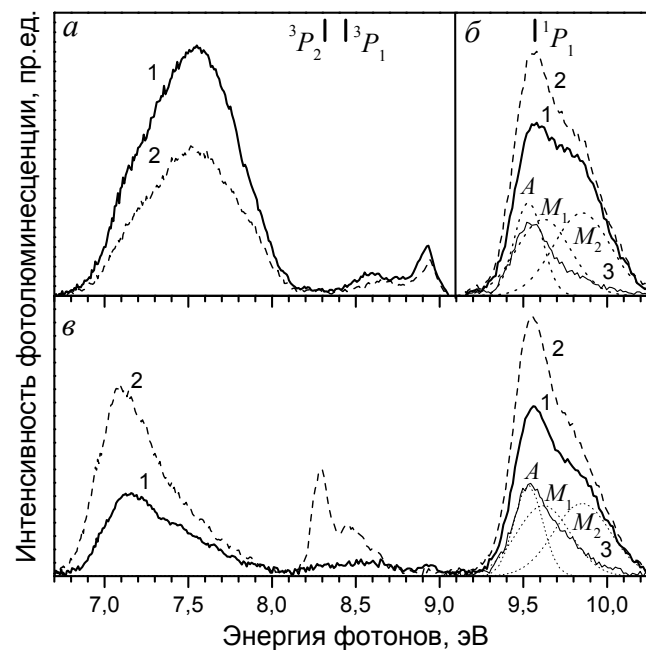


Рисунок 6.6 – Эволюция спектра фотолюминесценции смеси Хе/Аг: а и б – в результате селективного возбуждения фотонами с энергией $h\nu = 9,2$ эВ, в – в результате облучения нуль-порядком первичного монохроматора. 1 – спектры до облучения, 2 – спектры после облучения, 3 – разность спектров 2 и 1

На рис. 6.6(а) и 6.6(б) представлена модификация спектра люминесценции (дозовая зависимость) системы 5:10000 Хе/Аг в результате возбуждения перехода $^1S_0 \rightarrow ^3P_1(^2P_{3/2} 6s[3/2]_1)$ в атомах ксенона в объёме

образца в течении 55 мин при $T = 9$ К фотонами с энергией $h\nu = 9,2$ эВ, соответствующей переходу $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ в матрично-изолированном атоме ксенона [124, 155]. Спектры атомной и молекулярной люминесценции примесного ксенона были измерены в начале (рис. 6.6(а), кривая 1) и в конце (рис. 6.6(а), кривая 2) фотооблучения образца с энергией $h\nu = 9,2$ эВ. Спектры полосы M матрицы аргона, которые служили индикатором радиационно-индуцированных изменений в структуре кристаллической решётки (рис. 6.6(б)), были измерены при энергии возбуждающих фотонов $h\nu = 12,06$ эВ (равной энергии $\Gamma(3/2)$ $n=1$ экситона в аргоне) до облучения (рис. 6.6(б), кривая 1) и после облучения (рис. 6.6(б), кривая 2).

Кривая 3 на рис. 6.6(б), являющаяся разностью соответствующих спектров 2 и 1, демонстрирует, что рост интенсивности полосы M твердого аргона в результате селективного возбуждения ридберговских состояний атомов примеси ксенона в области прозрачности матрицы происходит за счет дефектной компоненты M_1 .

Для сравнения на рис. 6.6(в) представлен результат облучения другого, необлучённого участка того же образца в течение 15 минут нуль-порядком первичного монохроматора. В таком режиме дифракционная решётка первичного монохроматора устанавливается в положение зеркального отражения, и облучение образца производится неселективным интегральным фотонным пучком, спектральное распределение которого определяется спектром отражения материала покрытия решётки (рис. 2.2).

Облучение образца нуль-порядком возбуждает преимущественно аргоновую матрицу, и дефектообразование в ней происходит вследствие автолокализации экситонов [155]. Видно, что изменения в форме и интенсивности M -полосы твердого аргона в результате такого облучения (рис. 6.6(в)) аналогичны изменениям в результате селективного возбуждения ридберговских состояний примесных атомов ксенона (рис. 6.6(б)). Таким образом, был экспериментально подтвержден третий метод модификации структурных свойств кристаллов селективным возбуждением ридберговских состояний.

Уменьшение интенсивности примесной молекулярной люминесценции (рис. 4.4(а)) и рост квазиатомной 1P_1 полосы примесного ксенона

(кривая A на рис. 4.4(б)) в ходе фотооблучения кристалла с резонансным возбуждением ридберговских примесных состояний отражают процесс отрыва атомов от агрегатов ксенона в матрице аргона, диффузию атомов примеси от включений ксенона и их захват на радиационных дефектах. Возбуждение образца главным образом путем создания матричных возбуждений (рис. 6.6(в)), напротив, индуцирует диффузию и агрегацию примесных атомов, что приводит к росту молекулярной примесной полосы. При этом аналогично предыдущему случаю, происходит захват диффундирующих атомов также и на парах Френкеля, что приводит к росту интенсивности квазиатомной примесной люминесценции.

Механизм образования пар Френкеля вследствие возбуждения ридберговских атомных состояний был подтвержден расчетами методом молекулярной динамики [303, 305] и теоретическими и экспериментальными исследованиями динамики структуры электронно-возбужденных кластеров XeAr_n [185, 306]. После образования микрополости атомы первой координационной сферы, окружающие возбужденный атом, вынуждены сдвигаться во вторую координационную сферу. Релаксация такой деформации после снятия возбуждения может приводить к образованию в решётке стабильной пары Френкеля [303].

Эволюция люминесценции атомарных кристаллов в результате подпорогового облучения позволяет использовать их в целях дозиметрии. Сам ход зависимости интенсивности компонент люминесценции от времени облучения характерен для каждого образца и может быть использован для характеристики образцов, что, безусловно, необходимо для аналитического контроля как процесса выращивания кристаллов, так и твердотельных радиационно-стимулированных процессов, а также при сравнении результатов экспериментов, проведенных с разными образцами [292].

Для кинетического анализа методами аналитической химии твердого тела зависимости интенсивности дефектной компоненты квазиатомной люминесценции от времени облучения в простейшем случае можно использовать ту же модель захвата мобильных электронных возбуждений на центрах захвата, формирования метастабильных локальных центров и образования точечных дефектов в кристаллах (5.3)–(5.5).

Необходимо отметить, что эта модель может быть использована ещё и для сравнительного анализа процессов дефектообразования в ходе квазимолекулярной и квазиатомной автолокализации экситонов.

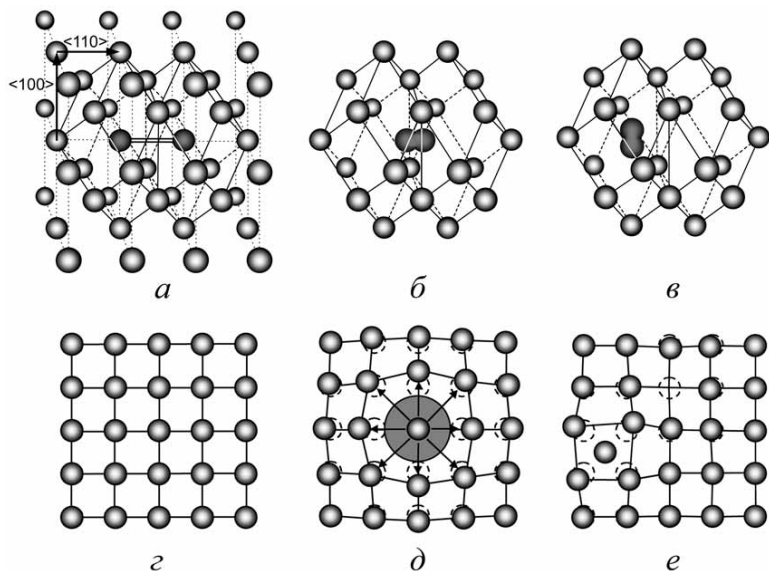


Рисунок 6.7 – Схема дефектообразования, стимулированного автолокализацией экситонов: *a, б, в* – при квазимолекулярной автолокализации; *г, д, е* – при квазиатомной автолокализации

Действительно, и в том и в другом случае процесс образования дефекта можно разделить на два этапа (рис. 6.7) [165]. Первым этапом является формирование автолокализованного экситона (рис. 6.7(*a*→*б*→*в*), процесс (5.3)), а образование пары Френкеля происходит на втором этапе (рис. 6.7(*г*→*д*→*е*), процесс (5.5)).

Аналогично проведенному в п. 5.5 анализу экспериментальную зависимость (рис. 6.2(в)) интенсивности дефектной компоненты A_1 квазиатомной люминесценции твердого неона от времени (рис. 6.8) можно аппроксимировать соотношением (5.9). На рис. 6.8 представлена аппроксимация дозовой кривой компоненты A_1 твердого неона (рис. 6.2(в)) по формуле (5.9). Зависимость (5.9) удобно анализировать, выполнив про-

дуру ее линеаризации и представив ее в координатах $(I(t) - I_0)^{-1}$ от $(t)^{-1}$. В этом случае зависимость интенсивности компоненты A_1 квазиатомной люминесценции твердого неона от времени будет иметь вид

$$\frac{1}{I(t) - I_0} = \frac{1}{K} + \frac{L}{K \cdot t}. \quad (6.1)$$

В формуле (6.1) $I_0 = I(0)$ – это интенсивность дефектной компоненты в начальный момент времени за счет дорадиационных дефектов, образовавшихся в образце в процессе выращивания; K – максимальное значение, которого достигает $(I(t) - I_0)$ при $t \rightarrow \infty$; L – характеристическая константа для данного образца.

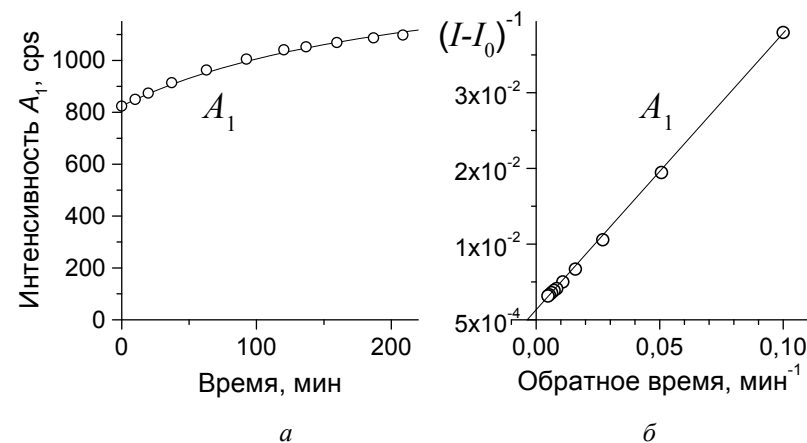


Рисунок 6.8 – Аппроксимация экспериментальных кривых (\circ) радиационно-индуцированного дефектообразования, стимулированного ридберговскими состояниями, образованными в результате квазиатомной локализации экситонов в твердом неоне: *a* – по формуле (5.9); *б* – по формуле (6.1)

Для данной дозовой кривой (рис. 6.8(*a*)) значения констант K и L составляют $K = 620$ cps и $L = 230$ мин.

Завершая изложение механизмов модификации криокристаллов ридберговскими возбуждениями, следует отметить ещё один класс радиационно-индуцированных неупругих процессов, который эффективно стимулируется возбуждением ридберговских состояний в атомарных криокристаллах. В случае, когда ридберговское возбуждение образуется на поверхности кристалла или в приповерхностном слое, упругие напряжения, возникающие в окружающей решётке вследствие образования микрополости, могут привести к десорбции возбужденного атома или даже эксимера с поверхности образца. На рис. 6.9 представлена упрощенная схема такого процесса по механизму "cavity-ejection" (СЕ-механизм – механизм "выброса микрополостью" [1]).

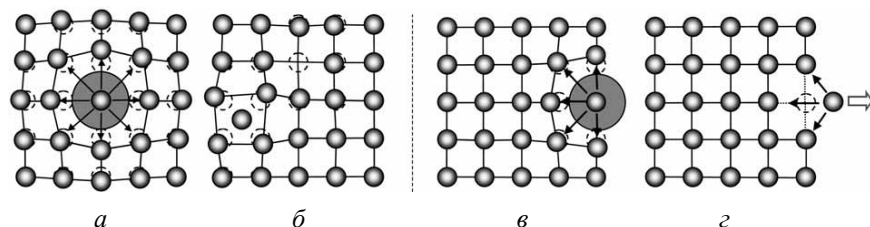


Рисунок 6.9 – Схема неупругих процессов, индуцированных образованием ридберговских возбуждений в атомарных криокристаллах: $a \rightarrow б$ – образование пары Френкеля; $в \rightarrow г$ – десорбция возбужденного атома с поверхности кристалла

Подробно механизмы модификации поверхности атомарных криокристаллов будут изложены в главе 8.

Таким образом, радиационно-стимулированное образование электронных возбуждений ридберговского типа приводит к формированию стабильных наноразмерных нарушений кристаллической структуры образца. Можно выделить три основных метода управляемой модификации кристаллов – автолокализацией экситонов, локализацией электронных возбуждений матрицы на примесном атоме и селективным возбуждением ридберговских состояний примесного атома.

ГЛАВА 7

РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ МЕХАНИЗМЫ МОДИФИКАЦИИ КРИОКРИСТАЛЛОВ

Разрыв межатомной связи в кристаллической решётке вследствие облучения кристалла потоком частиц, может быть стимулирован как баллистическим ударом, при котором кинетическая энергия налетающей частицы частично передается атому, покидающему узел кристаллической решётки, так и созданием электронных возбуждений в кристалле, которые переносят энергию к необходимому участку образца.

Возбуждение электронной подсистемы атомарных криокристаллов в области края фундаментального поглощения приводит к формированию широкого набора свободных и локализованных заряженных (электроны и дырки) и нейтральных (экситоны) электронных возбуждений [1]. В предыдущих главах подробно обсуждались радиационно-индуцированные неупругие процессы, завершающиеся наномодификациями образца вследствие локализации экситонов в квазимолекулярные или квазиатомные состояния, а также вследствие возбуждения собственных и примесных ридберговских состояний. Селективное возбуждение экситонных состояний завершается локализацией экситонов в объёме кристалла или на его поверхности и формированием стабильных точечных дефектов по Френкелю в объёме кристалла и десорбцией атомов с поверхности образца.

Рекомбинация зарядовых носителей в криокристаллах также оказывает значительное влияние на квантовый выход этих радиационно-стимулированных элементарных неупругих процессов.

7.1. ФОРМИРОВАНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОННЫХ ЦЕНТРОВ

Характерным для люминесценции атомарных кристаллов является тот факт, что кроме переходов из нижайших экситонных состояний, расположенных в ВУФ-области, спектры люминесценции содержат большой набор полос, образующихся при излучательных переходах между высоковозбужденными состояниями [5–8]. В области третьих газовых молекулярных континуумов инертных элементов находятся широкие полосы H люминесценции атомарных кристаллов [1], природа которых уже рассматривалась вкратце выше, например, в п. 1.5 и главе 3 в связи с обсуждением каналов релаксации электронных возбуждений и каналов формирования локальных центров в решётке кристаллов. Для цельности изложения обобщим некоторые из упомянутых выше экспериментальных фактов.

Первоначальное объяснение третьего континуума в свечении плотных инертных газов переходами из состояний двукратных молекулярных ионов R_2^{++} в состояния $R^+ + R^+$ оказалось неверным. В работах [194, 195] было показано, что третьи континуумы формируются переходами в молекулярных ионах из состояний $(R_2^+)^*$ (асимптотически соответствующих основному состоянию иона R^+ и возбужденному состоянию атома $R^*(^3P_{1,2})$) в состояния R_2^+ (асимптотически соответствующие основным состояниям иона R^+ и атома R). Существование молекулярных ионных комплексов R_2^+ (автолокализованных дырок) в атомарных кристаллах было предсказано теоретически, косвенным свидетельством в пользу образования ионных молекулярных центров R_2^+ был ступенчатый рост спектра возбуждения M -полосы твердого аргона при значениях энергий кратных значению ширины запрещённой зоны E_g (рис. 1.18), а экспериментально автолокализованные дырки были зарегистрированы в термолюминесцентных исследованиях (рис. 3.3).

Уже первые результаты люминесцентных исследований системы полос излучения твердого ксенона, лежащей в области третьего континуума

[198], показало, что этап создания электрон-дырочных пар является необходимым при формировании молекулярных излучающих состояний. Спектр возбуждения молекулярных полос демонстрировал резкий рост вблизи энергий, кратных E_g , что свидетельствовало о возможном участии автолокализованных дырок R_2^+ в качестве промежуточного этапа в энергетической релаксации.

Включение молекулярных ионов в каскады энергетической релаксации значительно усложняет общую схему релаксации. Так, например, состояния квазиэксиммерных локальных центров могут быть получены как в результате автолокализации экситона $R^* + R^0 \rightarrow R_2^*$, так и в результате рекомбинации автолокализованной дырки с электроном $R_2^+ + e^- \rightarrow R_2^*$. В теоретических работах [3, 210] было предсказано, что эти два канала сосуществуют и взаимодействуют в атомарных кристаллах. Таким образом, рекомбинационные механизмы существенным образом обогащают картину энергетической релаксации в кристаллах и непосредственным образом определяют реализацию и эффективность таких элементарных неупругих процессов, как образование точечных дефектов в объёме кристалла и десорбция атомов и молекул с поверхности кристалла. В общем виде энергетическая схема процессов, происходящих в кристалле после радиационной генерации электрон-дырочных пар, представлена на рис. 2.17 (п. 2.3).

Облучение кристалла каким-либо видом ионизирующего излучения с энергиями $h\nu_0 > E_g = E_C - E_V$ большими ширины запрещённой зоны приводит к образованию электрон-дырочных пар в зоне проводимости и валентной зоне. Здесь E_C и E_V обозначают энергетическое положение "дна" зоны проводимости и "потолка" валентной зоны, соответственно.

Образовавшиеся электроны и дырки мигрируют по кристаллу и захватываются ловушками (локализуются), что приводит к появлению в решётке стабильных заряженных центров, которые существуют в кристалле и после прекращения облучения. В атомарных кристаллах подвижность дырок на пять порядков ниже подвижности электронов [10], и поэтому основными подвижными носителями заряда являются электроны.

Поскольку рекомбинационные процессы с участием локализованных на мелких ловушках зарядовых носителей определяют особенности термостимулированных эффектов, то термоактивационная спектроскопия активно используется при изучении локализованных состояний в кристаллах [250, 307–309]. Нагрев образца приводит к высвобождению электронов из ловушек в зону проводимости. Температура, при которой происходит выход электронов из ловушек, зависит от энергии активации (глубины) ловушки E_a .

В дальнейшем возможны три сценария. Во-первых, электрон может рекомбинировать с локализованными дырками, образуя возбужденные состояния локальных центров, излучательный распад которых формирует термостимулированную люминесценцию. Во-вторых, если энергия электронов в зоне проводимости превышает работу выхода χ электрона электроны могут покинуть кристалл через его поверхность, создавая термостимулированную экзоелектронную эмиссию. И, наконец, если приложить разность потенциалов между образцом и металлической подложкой, электроны, перемещаясь по кристаллу, могут достичь подложки, что может быть зарегистрировано, как термостимулированный ток. Эта упрощенная схема термоактивационных процессов с участием захваченных на ловушках электронов, представленная в общем виде на рис. 2.17, значительно усложняется, если в ходе движения электрона по кристаллу происходит его перезахват на ловушках разного типа. Аналитическая люминесценция [292] ионных центров в атомарных кристаллах, включающая в себя фотолюминесценцию, катодолюминесценцию и термолюминесценцию, была использована нами для исследования динамики зарядовых состояний и радиационно-стимулированных неупругих процессов, индуцированных рекомбинацией зарядов.

Общий вид спектров фотолюминесценции атомарных кристаллов приведен на рис. 2.8. На рис. 7.1 [110] представлен спектр люминесценции твердого аргона имеющий наиболее сложную структуру. Спектры фотовозбуждения молекулярных полос H и M кристаллов аргона, криптона и ксенона приведены на рис. 3.20, рис. 3.21 и 1.19, соответственно. Спектры фотовозбуждения H -полос кристаллов аргона криптона и

ксенона демонстрируют относительно слабую интенсивность люминесценции в экситонной области энергий $E_{FE} < E < E_g$ (E_{FE} – энергетическое положение дна нижней экситонной зоны), резкий рост интенсивности при достижении энергии возбуждающих фотонов значения $E = E_g$, и наличие второго порога в области энергий $E > 2E_g$.

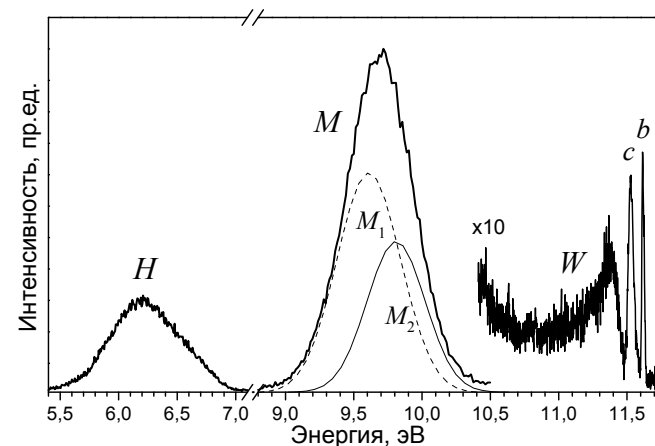


Рисунок 7.1 – Спектр фотолюминесценции кристаллов аргона при $T = 15$ К и $h\nu = 14,16$ эВ

В спектре люминесценции кристаллов криптона (рис. 2.17) присутствует дополнительная полоса H' , которая является аналогом полосы H , но для гетероядерного ионного комплекса $(KrXe^+)^*$. Исходный газ криптона всегда содержит малое количество примесного ксенона, который наиболее отчетливо проявляется именно в формировании заряженных комплексов [119].

Энергетическое положение порога E_{th} в области энергий $E > 2E_g$ в спектре возбуждения H -полосы, может быть оценено по формуле (3.3) в рамках упрощенной теории [267], которая рассматривает переход между двумя параболическими энергетическими зонами, экстремумы которых находятся в Γ -точке зоны Бриллюэна, $\vec{k} = 0$.

Используя литературные значения [10] эффективной массы электрона ($m_e = 0,48m_0$, m_0 – масса покоя свободного электрона) и дырки ($m_h = 5,3m_0$), получаем пороговую энергию $E_{th}^{Ar} = 29,6$ эВ. Аналогично можно показать, что $E_{th}^{Xe} = 20,2$ эВ, $E_{th}^{Kr} = 25,5$ эВ. Эти значения хорошо согласуются с наблюдаемыми в эксперименте. Таким образом, для всех атомарных кристаллов первичным процессом, предшествующим заселению молекулярного состояния, излучательный распад которого формирует H -полосу, является образование электрон-дырочных пар.

Тот факт, что полосы H возбуждаются также и при энергиях $E < E_g$, не противоречит этому выводу, поскольку в атомарных кристаллах наблюдается пул-френкелевская ионизация объёмных и поверхностных экситонов в электрических полях, создаваемых поверхностным зарядом, образующимся при облучении кристалла, по механизму [275]. Существование таких полей было зарегистрировано, например, в экспериментах по исследованию десорбции из атомарных кристаллов [276]. Следствием ионизации экситона является формирование заряженного локального центра в результате последовательных реакций $R^* \rightarrow R^+ + e^-$, $R^+ + R^0 \rightarrow R_2^+$.

7.2. РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ПРИМЕСНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Явление рекомбинации локализованных зарядовых носителей проявляется в спектрах термостимулированных процессов. Причем наиболее информативными с точки зрения аналитической люминесценции являются спектры примесной термолюминесценции [20, 47, 51]. В главе 3 изложены результаты исследования термостимулированной люминесценции и выхода электронов для случая криокристаллов аргона. Верификация полученных результатов и уточнение кинетических параметров зарядовых ловушек было проведено при исследовании примесной системы СО в матрице криокристаллов аргона.

Использование именно системы СО/Аг было обусловлено тем, что, с одной стороны, в СО существует хорошо исследованная быстрая электронная релаксация в нижайшее возбужденное $a^3\Pi$ состояние [266], которое излучательно распадается формируя систему полос Камерона, а с

другой стороны, сублимационная кривая кристаллического СО практически идентична сублимационной кривой твердого аргона [9], что позволяет проводить термоциклирование образцов в диапазоне температур 5–27 К. Кроме того, СО имеет положительное сродство к электрону, что позволяет использовать систему: допированный СО твердый аргон – для исследования процессов разделения и локализации зарядов и термолюминесценции.

Образцы выращивались из газовой смеси 0,1 ат.% СО в аргоне, что позволяло избежать агрегации примесных молекул и исключить влияние межмолекулярного взаимодействия на термостимулированные процессы.

Для исследований термостимулированных процессов использовались образцы толщиной менее 0,1 мм. При этом можно было не учитывать градиент температуры, который возникает между нагреваемой подложкой и поверхностью образца и существенно модифицирует спектры термолюминесценции более толстых кристаллов [251]. Образцы облучались пучком электронов с энергией $E_e = 1000$ эВ, недостаточной для ударной генерации дефектов решётки. Ток пучка был $j_e \leq 100$ мкА/см². Образцы облучались 10 минут. Спектр термолюминесценции записывался в режиме сканирования монохроматора.

На рис. 7.2(а) представлен спектр термолюминесценции полос Камерона ($a^3\Pi(v' = 0) \rightarrow X^1\Sigma^+(v'' = 0 \dots 3)$), впервые измеренный автором и опубликованный в работе [109]. Спектр был записан за 450 с, при этом полное число зарегистрированных фотонов было порядка 5000, что в 10^4 раз меньше числа фотонов регистрируемых в каждую секунду при стационарном облучении образца электронным пучком. Спектральная полуширина полос (4 нм) определялась щелевой аппаратной функцией монохроматора. Относительная интенсивность полос Камерона соответствовала полученным в фотолюминесцентных измерениях [266].

В описываемом эксперименте нелинейная зависимость температуры образца от времени хорошо аппроксимировалась интерполяционным полиномом шестой степени

$$T(t) = \sum_{i=0}^6 a_i t^i \quad (7.1)$$

с коэффициентами $a_0 = 5,22445$, $a_1 = -1,9396 \cdot 10^{-2}$, $a_2 = 2,54677 \cdot 10^{-3}$,
 $a_3 = -2,06914 \cdot 10^{-5}$, $a_4 = 7,39862 \cdot 10^{-8}$, $a_5 = -1,2566 \cdot 10^{-10}$, $a_6 = 8,2617 \cdot 10^{-14}$.

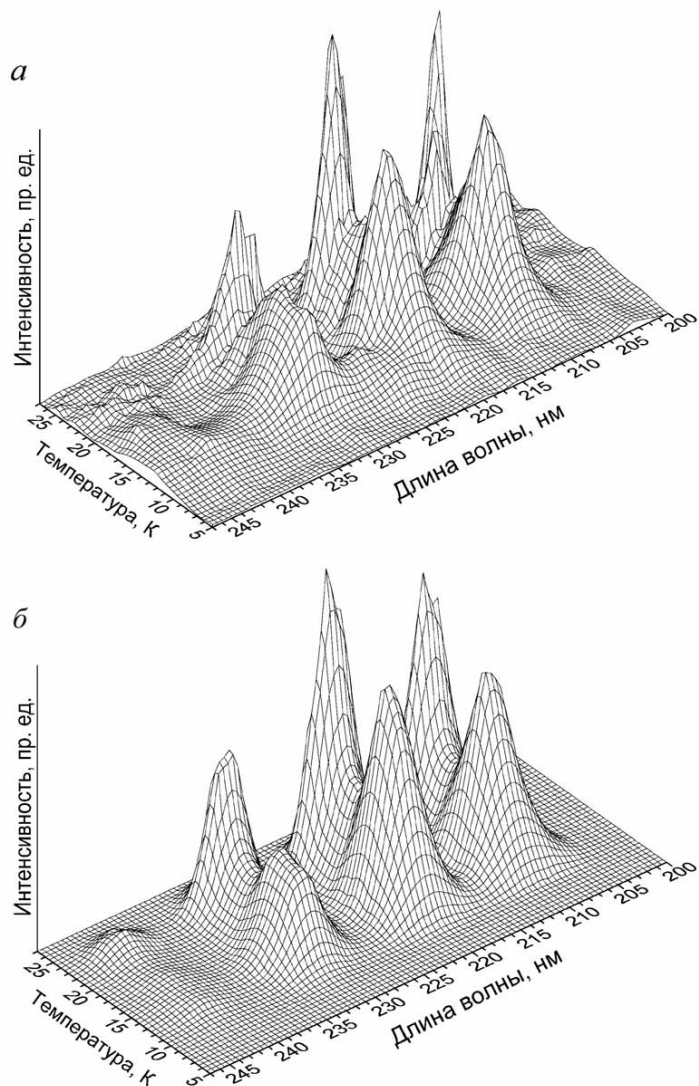


Рисунок 7.2 – Спектры термолюминесценции полос Камерона: *a* – экспериментальный спектр, *б* – модельный спектр

Моделирование термолюминесцентного спектра было проведено методом численного интегрирования задачи Коши одношаговым методом Рунге-Кутты четвертого порядка:

$$n(t + \tau) = n(t) + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4), \quad (7.2)$$

где $k_1 = \tau \cdot f(t, n(t))$, $k_2 = \tau \cdot f\left(t + \frac{\tau}{2}, n(t) + \frac{k_1}{2}\right)$, $k_3 = \tau \cdot f\left(t + \frac{\tau}{2}, n(t) + \frac{k_2}{2}\right)$,
 $k_4 = \tau \cdot f\left(t + \tau, n(t) + k_3\right)$, $f(t, n(t)) = n(t) \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT(t)}\right)$, $\tau = 10^{-4}$ с.

Следуя работам [95, 307–309] были использованы кинетические уравнения первого порядка для кинетического анализа спектров термолюминесценции. На рис. 7.2(б) представлен рассчитанный спектр термолюминесценции. Сечение этого спектра вдоль $\lambda = 210$ нм и подгонка полученной кривой термовысвечивания с использованием семи пиков первого порядка представлены на рис. 7.3 [109].

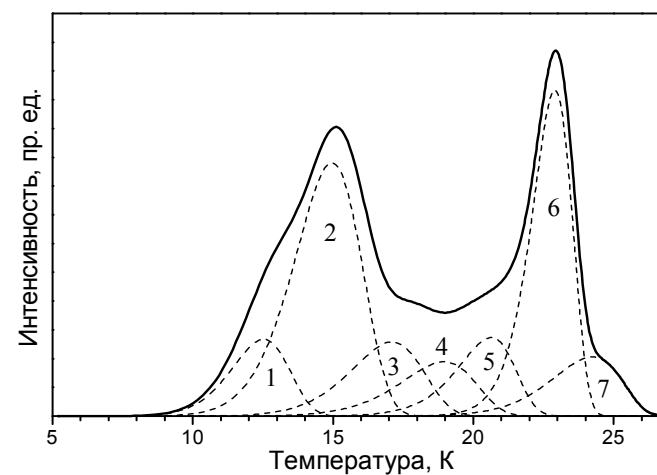


Рисунок 7.3 – Сечение модельного спектра термолюминесценции (рис. 7.2(б)) вдоль $\lambda = 210$ нм и разложение его на пики первого порядка

Следуя анализу дозовых зависимостей (рис. 3.16) кривых термовысвечивания и сравнивая наши данные со спектрами термостимулированной десорбции (рис. 1.24), пики можно разделить на три подгруппы: 1) пики 5–7 при 20–25 К, 2) пики 2–4 при 15–19 К и 3) пик 1 при 11,92 К, полагая, что эти три группы соответствуют трем типам ловушек:

- 1) вакансии как ловушки для электронов,
- 2) пары Френкеля, которые могут рассматриваться как бинарные ловушки для электронов на вакансиях и дырок на междоузельных атомах одновременно после ионизации экситона на этих дефектах,
- 3) пик 1 соответствует электронным ловушкам, расположенным на поверхности образца и наиболее интенсивно проявляющимся в эмиссии электронов (рис. 3.9).

Необходимо отметить, что для обеспечения стабильности термолюминесцентного сигнала, регистрируемого в режиме сканирования монохроматора, спектр термолюминесценции рис. 7.2(а) был записан после нескольких циклов термоциклирования, в ходе которых интенсивность пика 1, доминировавшего при первом термоциклировании, уменьшилась и стабилизировалась (рис. 3.16). Этим объясняется относительно малая интенсивность пика 1 в спектре термолюминесценции системы СО/аргон.

Параметры ловушек и температурное положение пиков, которые наилучшим образом описывают данную кривую, приведены в табл. 7.1. Пики 1–4 характеризуются низкими значениями частотного фактора. Также как и в случае чистого аргона (п. 3.3), это может быть обусловлено рядом причин. Условия для реализации кинетики псевдо-первого рода могут быть созданы, если электрон и дырка, образующиеся в результате облучения, не выходят за радиус Онзагера и впоследствии рекомбинируют друг с другом ("geminate recombination"). С другой стороны, наличие большого набора ловушек предполагает возможность перезахвата электронов, высвобождаемых из мелких ловушек, более глубокими ловушками.

Возможны ситуации, при которых электронам нет необходимости выходить в зону проводимости – они могут рекомбинировать с дырками в

результате туннелирования или локализованных переходов, или же активационные энергии ловушек распределены непрерывно в некотором диапазоне энергий, и суперпозиция пиков термолюминесценции, образуемых каждой ловушкой, приводит к формированию широкого суммарного пика, чей частотный фактор будет намного ниже, чем частотные факторы образующих его компонент.

Таблица 7.1 – Кинетические параметры ловушек для системы СО в матрице аргона

Пик	Положение пика T_m , К	Частотный фактор s , с^{-1}	Энергия активации E_a , мэВ
1	11,92	$7 \cdot 10^3$	12,0
2	15,41	$5 \cdot 10^3$	14,3
3	17,17	$4 \cdot 10^3$	16,8
4	18,97	$4 \cdot 10^3$	19,2
5	21,10	$1 \cdot 10^6$	30,5
6	22,71	$1 \cdot 10^{12}$	61,0
7	24,87	$1 \cdot 10^6$	37,0

В любом случае, условия для использования приближения кинетики первого порядка будут соблюдаться до тех пор, пока концентрация активных ловушек существенно ниже, чем концентрация примеси СО, на которой заканчивается релаксация носителей заряда [241].

На рис. 7.4 сопоставлены четыре кривые рисунков 3.3, 3.15, 3.16 и 7.3, отражающие термостимулированные процессы высвобождения ловушек в криокристаллах аргона: термостимулированная люминесценция чистых криокристаллов аргона, как интегральная (рис. 7.4(в)), так и ограниченная спектрально полосой M (рис. 7.4(б)), термостимулированный выход электронов из криокристаллов аргона (рис. 7.4(а)), и термолюми-

несения примеси CO в кристаллах аргона (рис. 7.4(г)). Видно, что хотя эти кривые отличаются друг от друга, но их форма определяется кинетикой термостимулированного высвобождения электронов из ловушек.

Фундаментальные и прикладные аспекты рекомбинационной люминесценции кристаллов неона, аргона, криптона и ксенона рассматривались в целом ряде исследований [147, 199, 207, 262].

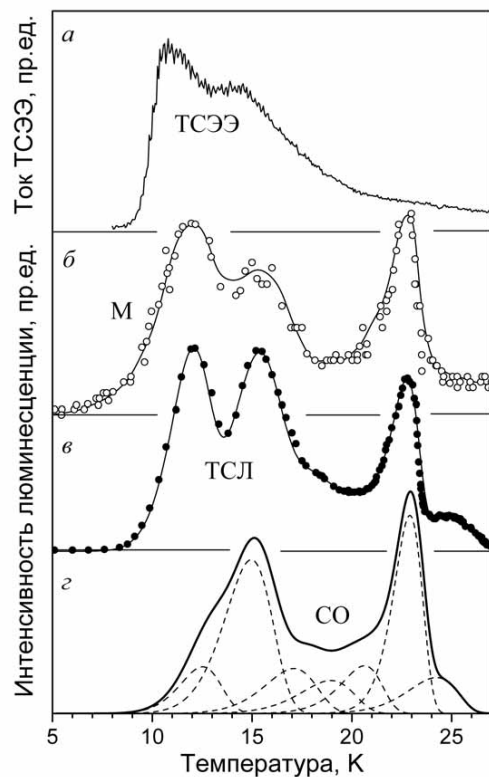


Рисунок 7.4 – Выход термостимулированных процессы в кристаллах аргона: а – общий выход термостимулированной эмиссии электронов ТСЭЭ, б – термолюминесценция автолокализованных дырок, в – общий выход термолюминесценции (ТСЛ), г – термолюминесценция полос Камерона примеси CO в аргоне

На рис. 7.5 представлен спектр рекомбинационной электрон-дырочной термолюминесценции кристаллов ксенона в спектральном диапазоне люминесценции M -полосы после предварительного облучения образца синхротронным излучением от первичного монохроматора, установленного в "нуль"-порядок – так называемая "фотонная накачка" образца [150]. Спектр термолюминесценции определяется преимущественно компонентой M_2 люминесценции квазимолекулярных экситонов кристаллов ксенона.

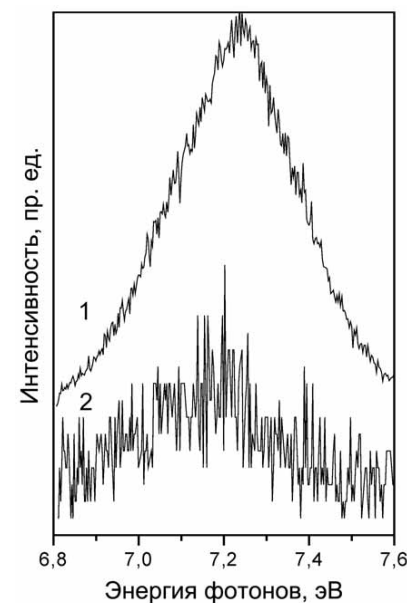


Рисунок 7.5 – Спектры кристаллов ксенона: 1 – спектр полосы M при $T = 5$ К, 2 – спектр термолюминесценции ксенона

Таким образом, термолюминесценция кристаллов ксенона в полосе M_2 люминесценции является свидетельством радиационного распада автолокализованных дырок после их рекомбинации с электронами, которые покинули ловушки вследствие термической активации.

7.3. ФОТОННАЯ НАКАЧКА КРИОКРИСТАЛЛОВ

Доказательства того, что автолокализация дырок является необходимым условием заселения электронных состояний, излучательный распад которых формирует H -полосу в атомарных криокристаллах, были получены в экспериментах, в которых комбинация радиационного и термического воздействия на образец позволяла контролируемым образом изменять концентрацию автолокализованных дырок. Поскольку концентрация в образце локализованных дырок пропорциональна количеству созданных облучением точечных дефектов, которое, в свою очередь, пропорционально времени облучения, и на которых происходит раздельная локализация электронов и дырок, то интенсивное облучение образца должно сказываться на форме спектра возбуждения H -полосы (рис. 7.6) [110].

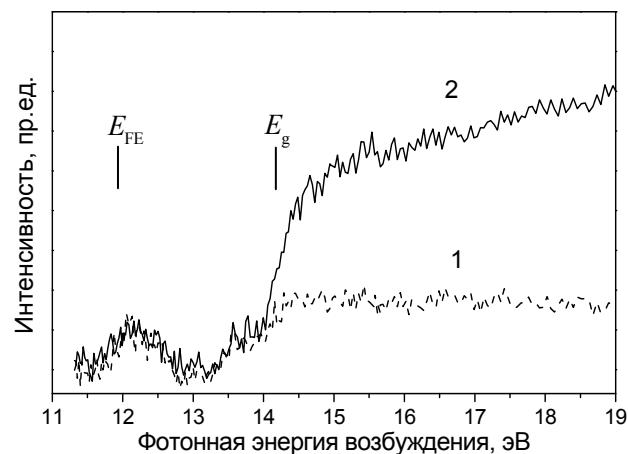


Рисунок 7.6 – Спектры фотовозбуждения полосы H твердого аргона, измеренные при $T = 5$ К до (1) и после (2) фотонной "накачки" образца

Это предположение было проверено в эксперименте по фотонной "накачке" образца облучением "нулевого" порядка дифракционной решетки первичного монохроматора, которая имела платиновое покрытие, и спектральное распределение интенсивности которой может быть аппрок-

симировано гауссианом, расположенным на $h\nu = 20$ эВ с полушириной $\text{FWHM} = 13$ эВ (см. рис. 2.2). После 15-минутного облучения произошло существенное увеличение интенсивности полосы H в области энергий возбуждения $E > E_g$ (рис. 7.6). При этом интенсивность полосы H не изменилась при возбуждении в экситонной области спектра.

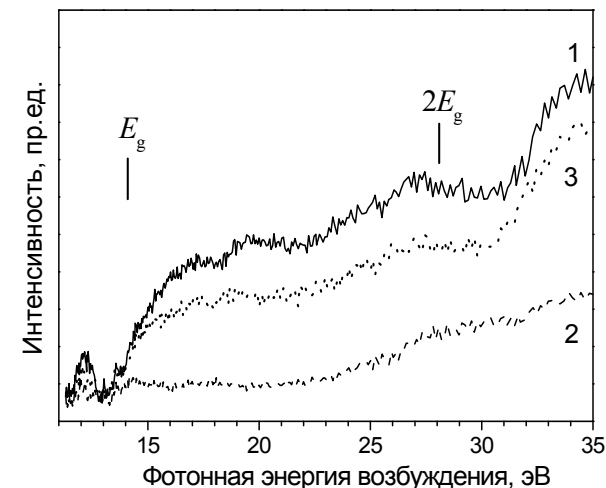


Рисунок 7.7 – Эволюция спектра фотовозбуждения полосы H "дефектного" образца твердого аргона (кривая 1); после отжига (2) и после фотонной "накачки" (кривая 3). Все спектры записаны при $T = 5$ К

В другом эксперименте первоначально был выращен дефектный образец аргона, затем он был отожжен при температуре $T = 40$ К, и, наконец, была проведена фотонная "накачка" образца таким же образом, как и в первом эксперименте. Спектры возбуждения полосы H , измеренные после этих трех этапов, приведены на рис. 7.7 [110]. Для спектра возбуждения дефектного образца (кривая 1 на рис. 7.7) характерно преобладание особенностей при $E > E_g$ за счет эффективной локализации электронов и дырок на дефектах. После отжига образца (кривая 2 на рис. 7.7) число исходных дефектов значительно уменьшается, и релаксация электрон-дырочных пар эффективно заселяет экситонные состояния. После фотон-

ной накачки, которая приводит к формированию значительного количества точечных дефектов по Френкелю (по механизмам, описанным в главах 4 и 6), интенсивность процессов локализации зарядов снова увеличивается (кривая 3 на рис. 7.7).

На рис. 7.7 видно, что фотонная накачка образца привела к практически полному восстановлению исходного вида спектра. Таким образом, фотооблучение криокристаллов в области энергий $E > E_g$ эффективно увеличивает скорость локализации электронов и дырок. Чередуя радиационное и термическое воздействие можно управлять процессом ветвления каналов релаксации электронных возбуждений в криокристаллах.

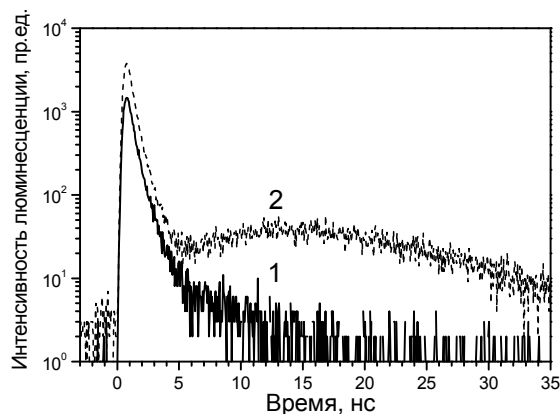


Рисунок 7.8 – Кривые затухания полосы люминесценции свободных экситонов криокристаллов ксенона при импульсном возбуждении фотонами с энергией $h\nu = 8.86$ эВ при $T = 5$ К: 1 – до облучения, 2 – после облучения

Другой аспект спектроскопического мониторинга радиационно-индуцированной модификации криокристаллов рассмотрим на примере трансформации спектров криокристаллов ксенона, представленной на рис. 7.8 и 7.9 [141]. На рис. 7.8 представлены кинетические кривые высвечивания полосы FE люминесценции свободных экситонов криокристаллов ксенона от одного и того же образца: сразу после выращивания образца (рис. 7.8, кривая 1) и после продолжительного облучения в течении трех часов фотонами с энергией в диапазоне 8–20 эВ (рис. 7.8, кривая 2).

За это время были записаны шестнадцать спектров возбуждения полосы M и FE . После такого радиационного воздействия на кривой высвечивания полосы FE люминесценции свободных экситонов криокристаллов ксенона (рис. 7.8, кривая 2) появилась "длинная" компонента, соответствующая каскадным процессам рассеяния экситонов на образовавшихся в результате облучения радиационных дефектах.

Соответствующие спектры возбуждения полосы FE люминесценции свободных экситонов криокристаллов ксенона до и после облучения представлены на рис. 7.9 [141].

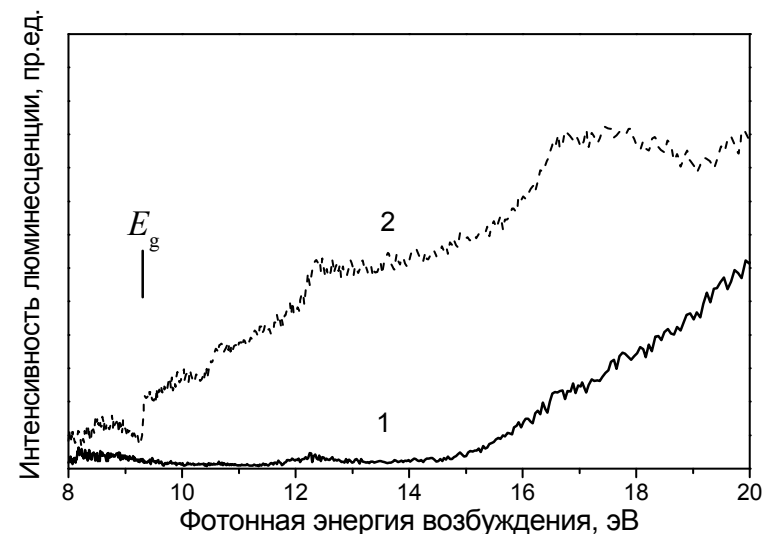


Рисунок 7.9 – Спектры возбуждения полосы FE люминесценции свободных экситонов криокристаллов ксенона измеренные во временном окне W3 (рис. 5.5) при $T = 5$ К: 1 – до облучения, 2 – после облучения

Очевидна существенная перестройка спектра возбуждения, причем именно в области $E > E_g$, где образованию экситонов предшествует рождение электрон-дырочных пар, скорость релаксации которых, с последующей рекомбинацией и образованием экситонов, существенно зависит от концентрации дефектов в кристалле.

Модель, описывающая кинетику распада экситонов с учетом процессов каскадного рассеяния на дефектах, развита в работах [73, 74, 179, 180]. В общих чертах в ней предполагается, что в процессе релаксации экситонов можно выделить три этапа (рис. 7.10).

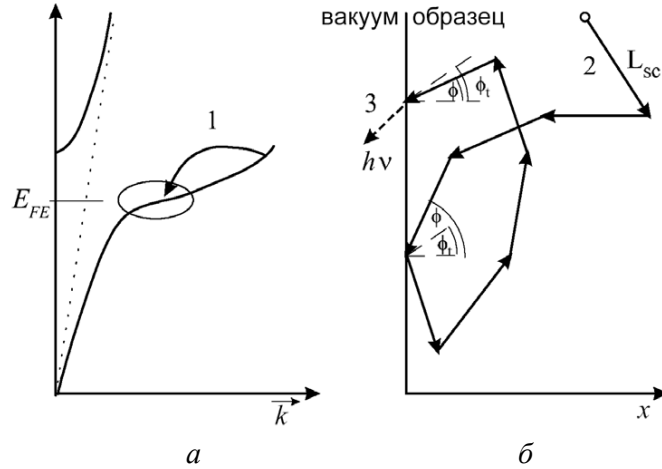


Рисунок 7.10 – Релаксация экситонов в кристаллах: *a* – дисперсионные кривые поляритонов, эллипсом отмечена область бутылочного горла, *б* – схема каскадной релаксации поляритонов на дефектах на пути к поверхности кристалла

На первом этапе (1 на рис. 7.10(а)) за время порядка 100 пс поляритоны термализуются в области "бутылочного горла" дисперсионной кривой [178]. На втором этапе (сплошные стрелки 2 на рис. 7.10(б)) происходит транспорт этих поляритонов к поверхности кристалла. Третий этап (3 на рис. 7.10(б)) соответствует люминесценции *FE* с поверхности кристалла. Обозначения углов на рис. 7.10(б): ϕ – угол падения, ϕ_t – угол полного внутреннего отражения. Именно второй этап определяет форму кривых распада (рис. 7.8) при возбуждении кристаллов с энергиями фотонов $E_{FE} < E < E_g$.

При энергиях возбуждения $E > E_g$ необходимо учитывать также процессы электрон-электронного и электрон-фононного рассеяния при релаксации "горячих" электронов в зоне проводимости.

В этом случае кинетические уравнения для концентраций электронов n_e , дырок n_h и экситонов n_{ex} имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{dn_e(t)}{dt} &= G(t) - \sigma(T_e)n_e(t)n_h(t)v_{rel}(T_e) - \frac{n_e(t)}{\tau_{nr}}, \\ \frac{dn_h(t)}{dt} &= G(t) - \sigma(T_e)n_e(t)n_h(t)v_{rel}(T_e), \\ \frac{dn_{ex}(t)}{dt} &= \sigma(T_e)n_e(t)n_h(t)v_{rel}(T_e) - \frac{n_{ex}(t)}{\tau_{rad}}. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Здесь T_e – электронная температура, $v_{rel}(T_e) = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi\mu}}$ – относительная скорость электрон-дырочной пары, $G(t)$ – скорость генерации электрон-дырочных пар (интенсивность возбуждения), τ_{rad} – радиационное время *FE* люминесценции, τ_{nr} – время безызлучательного захвата электронов ловушками, $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ – приведённая масса экситона. Сечение захвата электрона дыркой имеет вид

$$\sigma(T_e) = \frac{16\sqrt{2}e^6 E_d^2}{3\sqrt{3}\pi\hbar^4 s \rho \epsilon_0^3 \epsilon_r^3} \cdot \frac{m_e^3 m_h}{(m_h + m_e)^{1.5}} \cdot \frac{1}{\sqrt{kT_L} (kT_e)^2}, \quad (7.4)$$

где s – скорость звука, E_d – деформационный потенциал, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, ϵ_r – диэлектрическая проницаемость, ρ – плотность, e – элементарный заряд, k – константа Больцмана, T_L – температура кристалла (решётки) [180]. В рамках такой модели удалось удовлетворительно описать экспериментальные кинетические кривые.

Рост интенсивности "длинной" компоненты в спектре возбуждения люминесценции свободных экситонов необлучённого образца (рис. 7.9, кривая 1) в области энергий $E > 15$ эВ отражает начало процессов размножения электронных возбуждений. Сначала поглощение фотона в об-

ласти лоренцовского хвоста приводит к одновременному рождению свободного экситона и возбуждению локального центра (см. п. 5.3), затем, при $E > 2E_{FE}$ становится возможным рождение двух экситонов, а при $E > E_{FE} + E_g$ рождение экситона сопровождается генерацией электрон-дырочной пары, релаксация которой и формирует "длинную" компоненту в кривой высвечивания. Генерация точечных дефектов в результате облучения кристалла, очевидно, оказывает значительное влияние на все эти процессы, что и определяет сложный характер спектра возбуждения "длинной" компоненты в люминесценции свободных экситонов криокристалла (рис. 7.9, кривая 2) после длительного радиационного воздействия.

7.4. ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЭЛЕКТРОН-ДЫРОЧНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ

Если в кристалле существуют "мелкие" для данной температуры ловушки для электронов, то после окончания облучения его ионизирующим излучением наблюдается эффект послесвечения кристалла вследствие термостимулированной рекомбинации электронов и дырок. Для криокристаллов неона электронные ловушки даже при температуре 4,2 К являются "мелкими", поэтому в криокристаллах неона наиболее отчетливо проявляется рекомбинационное послесвечение. Поскольку процесс рекомбинации электронов и дырок является существенным этапом релаксации электронных возбуждений, более того, как показано выше, он может быть даже лимитирующим этапом, который определяет всю кинетику релаксации, то кинетика послесвечения кристаллов содержит в себе как параметры собственно релаксационных процессов, так и данные о радиационной предыстории кристалла. Сразу необходимо заметить, что систематические исследования кинетики послесвечения криокристаллов до настоящего времени не проводились, поскольку существующие экспериментальные установки без соответствующей реконструкции не приспособлены к такого рода исследованиям. В литературе опубликованы только разрозненные данные (например, [262]). Задача детального исследования рекомбинационной кинетики по кривым послесвечения ещё ждет своего решения. Однако результаты даже первых экспериментов на имеющемся

оборудовании позволяют сделать определенные выводы о характере рекомбинационных процессах в атомарных криокристаллах.

На рис. 7.11 приведены кинетические кривые, полученные на двух разных установках при двух различных способах генерации электронных возбуждений [157].

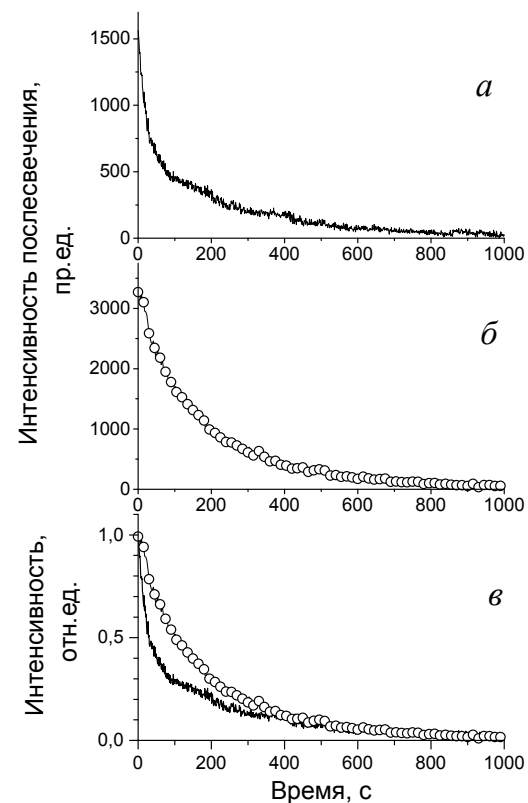


Рисунок 7.11 – Кинетические кривые послесвечения криокристаллов неона при $T = 5$ К: *a* – послесвечение после фотооблучения, *б* – послесвечение после облучения электронным пучком, *в* – нормализованные кривые $I(t)/I_0$

На рис. 7.11(а) показана кинетика послесвечения после фотонного облучения криокристаллов неона нуль-порядком первичного монохрома-

тора (п. 2.1). На рис. 7.11(б) показана кинетика послесвечения после облучения образца электронным пучком. Оба эксперимента проводились при $T = 5$ К. На рис. 7.11(в) сопоставлены нормализованные кривые (а) и (б).

Даже из такого сопоставления видно, что рекомбинационная кинетика немонотонноэкспоненциальна. На рис. 7.11(а) сразу после прекращения облучения послесвечение затухает быстро, а по прошествии приблизительно 30 с затухание становится менее интенсивным. Быструю компоненту затухания можно связать с рекомбинацией термоактивированных электронов и автолокализованных дырок в идеальной решётке, а кинетические параметры медленной компоненты послесвечения определяются каскадными процессами перзахвата электронов мелкими ловушками в дефектных областях кристалла при движении электронов к дыркам. Тогда последовательные процессы высвобождения захваченного на ловушке электрона TE и рекомбинации R свободного электрона E с дыркой H можно записать в виде



где k_1 и k_2 – константы скорости делокализации электрона и рекомбинации электрона с автолокализованной дыркой, соответственно. Система кинетических уравнений для этого случая

$$\begin{aligned} \frac{dc_{TE}}{dt} &= -k_1 c_{TE}, \\ \frac{dc_E}{dt} &= k_1 c_{TE} - k_2 c_E, \\ \frac{dc_R}{dt} &= k_2 c_E. \end{aligned} \quad (7.6)$$

В этом простейшем случае зависимости от времени концентраций локализованных электронов и автолокализованных дырок будут иметь вид, соответственно

$$c_{TE} = c_{TE}^0 \exp(-k_1 t), \quad (7.7)$$

$$c_H = \frac{c_{TE}^0}{k_2 - k_1} (k_1 \exp(-k_2 t) - k_2 \exp(-k_1 t)), \quad (7.8)$$

где c_{TE}^0 – начальная концентрация ловушек заполненных электронами. Таким образом, действительно, если разделить процессы термовысвобождения электронов из ловушек и рекомбинации электронов с дырками, кинетическая кривая послесвечения должна описываться как минимум двумя экспонентами. Кроме того, следует учитывать ещё и температурную зависимость константы скорости k_1 . Даже в простейшем случае, когда высвобождение электронов из ловушек носит аррениусовский характер, из экспоненциальной формы зависимости скорости этого процесса от температуры $k_1 \sim \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ следует экстремальная чувствительность кинетики даже к малым флуктуациям температуры во время высвечивания. Следовательно, для систематического исследования кинетики послесвечения необходимо использовать специальную систему термостабилизации образца.

7.5. КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДОЗОВЫХ КРИВЫХ

Радиационно-индуцированная модификация кристаллической структуры криокристаллов оказывает влияние на процессы ветвления каналов релаксации электронных возбуждений (п. 3.5). Поскольку квазионные и квазиэкзимерные молекулярные центры образуются преимущественно вблизи стабильных дефектов решётки, то, сравнивая кинетические параметры дозовых кривых соответствующих люминесцентных полос H и M , можно оценить относительную стабильность этих возбужденных локальных центров. Кроме того, поскольку собственные и примесные каналы релаксации электронных возбуждений являются конкурирующими, необходимо проводить сравнительное исследование чистых криокристаллов и криокристаллов с электронно-активными примесями. В качестве такой примеси был использован молекулярный ки-

слород. Эксперимент проводился с использованием пучка электронов для генерации электронных возбуждений.

На рис. 7.12 и 7.13 представлены дозовые зависимости интенсивности молекулярных полос H и M при облучении кристаллов чистого аргона (рис. 7.12(в) и 7.13(а)) и аргона с примесью кислорода (рис. 7.12(г)), соответственно [94]. Под облучением электронами примесный кислород O_2 диссоциирует с образованием атомарного кислорода (слабый пик вблизи максимума полосы M на рис. 7.12(б) идентифицирован в [310] как переход $2p^4\ ^3P \rightarrow 3s^3S^0$ в атомарном кислороде).

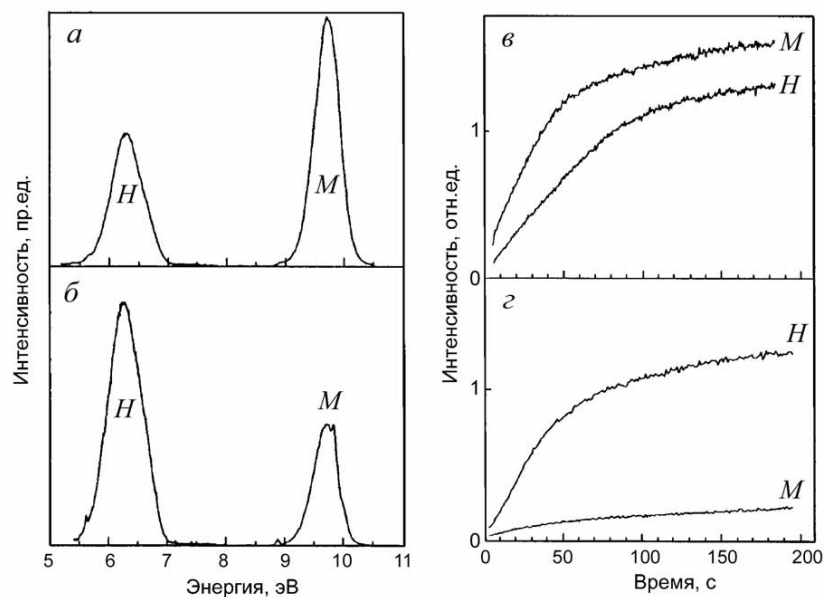


Рисунок 7.12 – Эволюция спектров кристаллов аргона: a – спектр катодолуминесценции чистого аргона, b – спектр катодолуминесценции кристалла аргона с примесью кислорода, v – дозовые зависимости интенсивности полос M и H чистого аргона, z – дозовые зависимости интенсивности полос M и H кристаллов аргона с примесью кислорода

В работе [311] было показано, что при облучении электронным пучком системы $O_2/Ar/$ графит происходило накопление атомарного кислорода

в результате реакции $O_2 + e \rightarrow O + O^-$. Атомарный кислород вследствие его значительного сродства к электрону ($\chi \approx 1,44$ эВ), является эффективной ловушкой для электронов. Поэтому присутствие стабилизированного в решётке атомарного кислорода должно "тушить" рекомбинационные процессы, увеличивая тем самым концентрацию собственных положительно заряженных ионных центров. В эксперименте наличие в образце примеси кислорода приводит к увеличению интенсивности полосы H по отношению к M -полосе (рис. 7.12).

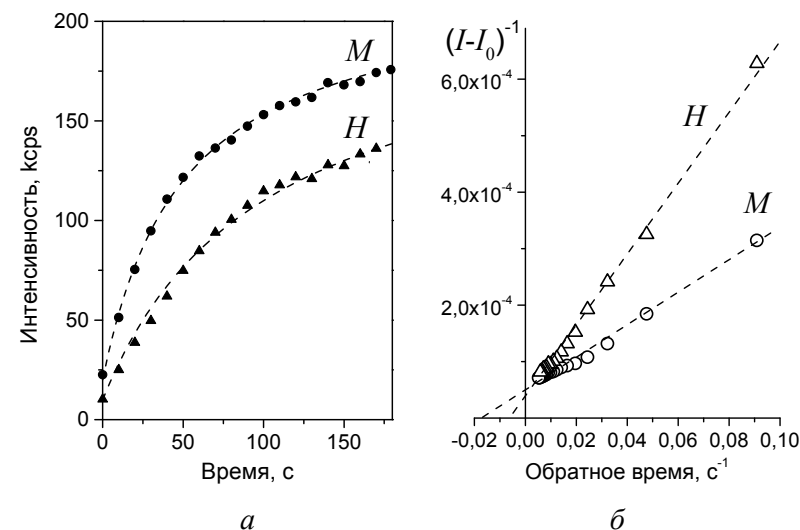


Рисунок 7.13 – Дозовые зависимости интенсивности катодолуминесцентных полос M и H кристаллов аргона (рис. 7.12(в)). Пунктиром показана аппроксимация экспериментальных кривых: a – по формуле (5.9); b – по формуле (6.1)

Аналогичное перераспределение интенсивности M и H полос происходило при увеличении степени дефектности образца. Наличие большого количества дефектов создает условия для локализации электронов и дырок, что, в свою очередь, затрудняет их рекомбинацию и позволяет наблюдать спектральные особенности, связанные с локализованными зарядовыми центрами.

Используя описанный в главе 5 люминесцентно-кинетический метод анализа процесса накопления радиационно-индуцируемых стабильных дефектов в атомарных кристаллах, были аппроксимированы экспериментальные зависимости интенсивности полос M и H люминесценции твердого аргона от времени (рис. 7.12(в)) соотношением (5.9) [162]. На рис. 7.13 представлена аппроксимация дозовых кривых полос M и H твердого аргона по формуле (5.9) и ее линеаризация по формуле (6.1).

Для данного образца значения констант составляю $L_M = 50$ с и $L_H = 100$ с, что, вообще говоря, свидетельствует о вдвое большей стабильности ионного центра R_2^+ по сравнению с нейтральным эксимером R_2^* в объеме кристалла и о том, что состояния R_2^* формируются как вследствие автолокализации свободных экситонов, так и в результате рекомбинации электронов и автолокализованных дырок.

Таким образом, радиационно-стимулированное образование электрон-дырочных пар приводит к формированию стабильных точечных дефектов кристаллической структуры образца, поскольку этап создания электрон-дырочных пар является необходимым при формировании молекулярных излучающих состояний. Рекомбинационные механизмы концентрации энергии в объеме порядка атомной ячейки могут быть использованы для модификации кристаллической структуры образцов, а рекомбинационное излучение может быть использовано в качестве аналитической люминесценции [292, 318] для аналитического контроля и сертифицикации атомарных кристаллов.

ГЛАВА 8

ПОДПороГОВЫЕ МЕХАНИЗМЫ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ АТОМАРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛОВ

Радиационные технологии, в которых энергия электронных возбуждений конвертируется в структурные нарушения кристаллической решетки, являются одновременно и одним из наиболее эффективных способов контролируемых изменений структуры объема и поверхности атомарных кристаллов [1, 159, 160, 162, 169, 172], и комплексным аналитическим методом, позволяющим осуществлять в реальном времени мониторинг состояния изучаемого объекта [156, 161, 171, 311, 312], что в совокупности позволяет наметить пути решения задачи управляемой модификации материалов электронными возбуждениями, моделируя промышленные процессы на кристаллических пленках инертных кристаллов [11].

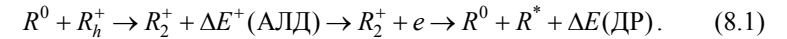
Исследования десорбции атомов и молекул с поверхности твердых тел и элементарных механизмов, вызывающих разрыв конкретной атомной связи, в настоящее время проводятся во всех крупнейших научных центрах мира, вследствие постоянного спроса со стороны всех отраслей техники и микроэлектроники, связанных с использованием поверхностей и границ раздела между материалами [44, 81, 83, 219–230, 252]. Как упоминалось выше, отдельным направлением в этой области исследований в физике поверхности является исследование десорбции, стимулированной электронными возбуждениями. Аббревиатура DIET (Desorption Induced by Electronic Transitions) является общепринятым названием метода исследования процессов взаимодействия электронной и атомной подсистем кристалла в приповерхностном слое образца. В методике DIET исключен отрыв атомов или молекул от поверхности кристалла за счет передачи ки-

нетической энергии от налетающих частиц к атомам исследуемой поверхности. Десорбция частиц электронными возбуждениями с поверхности металлов, полупроводников и диэлектриков исследована методом DIET в огромном количестве систем [219–230]. Изучение микроскопических механизмов десорбции вследствие разрыва ван-дер-ваальсовой кристаллической связи традиционно проводится на простейших ван-дер-ваальсовых кристаллах – криокристаллах инертных элементов [44]. Измерения выхода десорбции атомов при селективном фотовозбуждении показало, что генерация и локализация электронных возбуждений вблизи поверхности кристалла вызывает десорбцию [81].

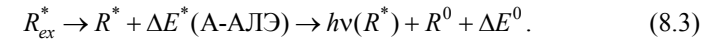
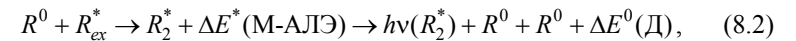
8.1. ДЕСОРБЦИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ, СТИМУЛИРОВАННАЯ КВАЗИАТОМНОЙ ЛОКАЛИЗАЦИЕЙ ЭКСИТОНОВ

Для криокристаллов всех инертных элементов реализуются известные классические механизмы термостимулированной десорбции и десорбции при упругом рассеянии частиц высоких энергий на атомах. В экспериментах по дифракции медленных электронов, в условиях, когда упомянутые выше механизмы исключены, был обнаружен новый вид десорбции, стимулированный электронными возбуждениями [43]. Изучение этого явления вызывает растущий интерес и охватывает различные классы твердых тел [4, 43–45, 313]. Так, например, десорбция аргона исследовалась при возбуждении ионами [37, 68], электронами [83, 230, 314] и фотонами [81, 84]. Сущность десорбции, стимулированной возбуждением электронной подсистемы, состоит в конверсии энергии электронного возбуждения в кинетическую энергию движения атомов. Необходимым условием такого преобразования является локализация возбуждения в приповерхностной области с выделением энергии, превышающей энергию связи ε_b . При энергии возбуждения, превышающей энергию запрещенной зоны E_g , в кристалле возникают зарядовые состояния – электроны (e^-) и дырки (R_h^+), которые могут автолокализоваться в регулярной решетке с выделением энергии ΔE^+ (АЛД). Диссоциативная рекомбинация автолокализованных дырок (R_2^+) с электронами, сопровождающаяся выделением

энергии ΔE (ДР), может приводить к десорбции возбужденных атомов и атомов в основном состоянии:



Здесь R^* – атом в возбужденном состоянии, R^0 – атом в основном состоянии. Заселение экситонных (R_{ex}^*) состояний с последующей автолокализацией приводит к формированию состояний молекулярного (R_2^*) и атомарного (R^*) типов (состояния М-АЛЭ и А-АЛЭ соответственно). Автолокализация сопровождается выделением в решетку энергии ΔE^* (М-АЛЭ) при формировании квазиэкситерного центра и ΔE^* (А-АЛЭ) при формировании квазиатомного центра:



Здесь $h\nu(R_2^*)$ и $h\nu(R^*)$ – излучательные переходы квазиэкситерного и квазиатомного центров в основное состояние. На заключительном этапе реакции (8.2) происходит распад центров квазиэкситерного типа на два атома в основном состоянии. Решение динамической задачи [44] показывает, что в случае реакции (8.3) при автолокализации экситона на атоме вблизи поверхности может десорбироваться как возбужденный атом, так и атом в основном состоянии.

Десорбция атомов в возбужденном состоянии происходит по механизму "выброса микрополостью" ("cavity ejection" или СЕ-механизм) [81] (рис. 8.1). Этот механизм является аналогом механизма дефектообразования вследствие квазиатомной автолокализации экситонов (рис. 8.1(а→б→в)) (см. п. 6.1) применительно к квазиатомному центру, локализованному на поверхности кристалла (рис. 8.1(а→г→д)). Формирование, вследствие отрицательного сродства к электрону, микрополости вокруг возбужденного атома в криокристаллах неона и аргона, если оно

происходит на или вблизи поверхности (рис. 8.1(г)), создает несбалансированные силы отталкивания ридберговского электронного облака с окружающими атомами, что приводит к десорбции (или эжекции) возбужденного атома с поверхности образца.

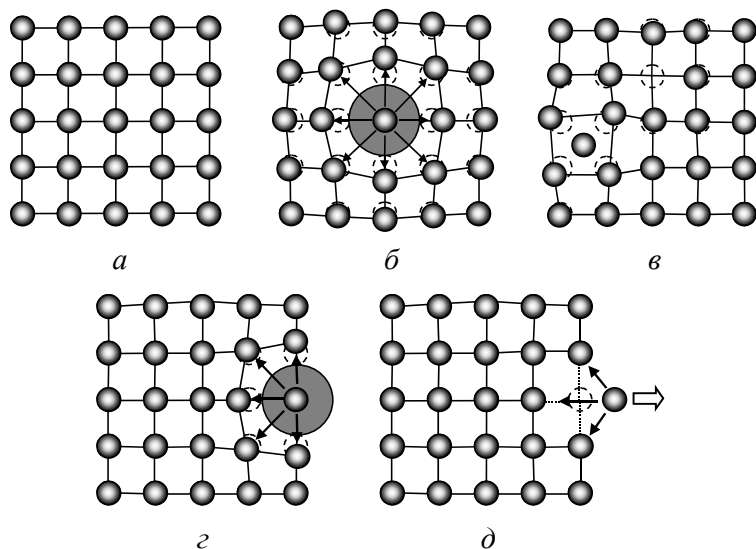


Рисунок 8.1 – Схема образования пары Френкеля (а)→(б)→(в) и десорбции атомов (а)→(г)→(д), стимулированных квазиатомной локализацией экситонов

Расчеты методом молекулярной динамики показали реалистичность такого механизма для десорбции возбужденных атомов и, возможно, даже эксимеров с поверхности кристаллов [277]. Экспериментально СЕ-механизм десорбции был подтвержден детектированием люминесценции возбужденных атомов и эксимеров из области пространства над поверхностью образца [85].

Энерговыделение в процессах (8.1)–(8.3) происходит как на стадии локализации, так и на стадии распада возбуждения. При этом эксимеры могут быть продуктами десорбции также и по механизмам, соответствующим реакциям (8.1) и (8.2). В большинстве работ (см., например, [78, 83–85]) измерялся суммарный выход нейтральных атомов. Парциаль-

ный вклад в десорбцию возбужденных атомов выделен в работах [81, 244], где прямо показано, что она вызвана первичным возбуждением экситонов. Установлено, что в этом процессе принимают участие как поверхностные, так и объёмные экситоны. Однако вопрос о том, какая энергетическая группа экситонов в зоне вносит основной вклад в перенос энергии к поверхности, остался нерешенным.

Исходя из этого, десорбция возбужденных атомов аргона была исследована с применением аналитической катодолуминесценции в ВУФ-диапазоне, используя образцы различной толщины и измеряя температурные зависимости интенсивности различных компонент спектра катодолуминесценции. Энергия возбуждающих электронов менялась в интервале от 200 до 2000 эВ. Для того, чтобы исключить вклад в десорбцию баллистического механизма упругих соударений, основная часть экспериментов проводилась в подпороговом режиме.

На рис. 8.2 показаны спектры катодолуминесценции "тонких" (менее 10 нм) и объёмных (1000–10000 нм) образцов твердого аргона. В спектре объёмных образцов проявляются экситонный максимум FE [64], отвечающий излучению из зоны $\Gamma(3/2)$, $n=1$ и полосы излучения из автолокализованных состояний А-АЛЭ и М-АЛЭ типа.

Спектр А-АЛЭ центров состоит из полос a_1 , b_1 , c , генетически связанных с переходами из состояний 1P_1 , 3P_1 , 3P_2 в свободном атоме аргона [64]. Квазиэксимерная люминесценция объёмных центров представлена полосой M . Одновременное наблюдение этих особенностей в спектре связано с явлением сосуществования различных экситонных состояний – свободных и автолокализованных [1]. Эффект сосуществования обеспечивается наличием потенциального барьера H_{\max} (1.6), разделяющего эти состояния в объёме регулярной решётки:

$$H(\alpha) = B(\alpha^2 - \Lambda\alpha^3). \quad (8.4)$$

Здесь $H(\alpha)$ – полная энергия системы, B – полуширина экситонной зоны, α – вариационный параметр, равный $\alpha = a/r_{\text{лок}}$ ($r_{\text{лок}}$ – радиус локализации,

a – постоянная решётки), $\Lambda = E_{LR}/B$ – константа экситон-фононной связи (E_{LR} – энергия релаксации решётки). Кроме указанных максимумов в спектре присутствуют полосы W , a_0 , b_0 . Их обнаружение и идентификация легли в основу дальнейших спектральных исследований десорбции.

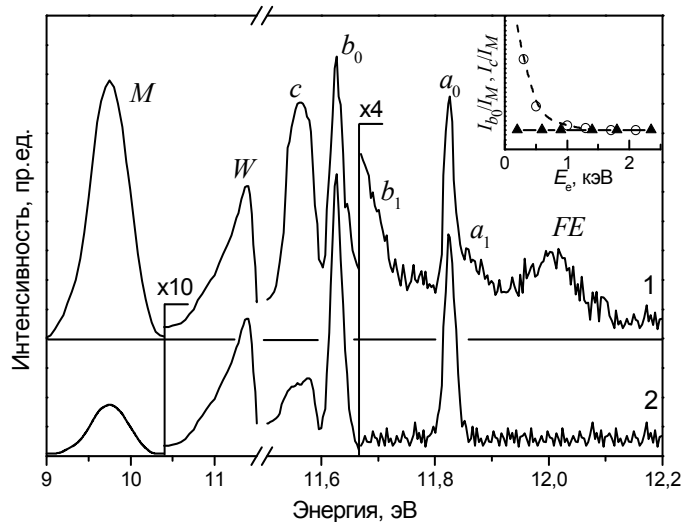


Рисунок 8.2 – Спектр катодолуминесценции аргона при $T = 5$ К для объёмных (кривая 1) и тонких (кривая 2) образцов. На вставке показана зависимость интенсивности излучения объёмного А-АЛЭ центра (\blacktriangle) и десорбировавшего атома (\circ) от энергии возбуждающих электронов E_e . Интенсивность соответствующих компонент c и b_0 приведена к интенсивности излучения объёмного М-АЛЭ центра

Полоса W формируется "горячими" переходами с колебательно возбужденных уровней $1^3\Sigma_u^+$ молекулы аргона, десорбировавшей с поверхности кристалла [68]. "0"-компоненты определяют спектры тонких образцов (рис. 8.2). При возбуждении медленными электронами ($E_e < 1$ кэВ) с малой глубиной проникновения эти компоненты доминируют и в спектрах катодолуминесценции объёмных образцов. Они исчезают при нанесении на поверхность образца тонкого слоя другого газа (Ne, N₂). Как было установлено в работах [64, 230], "0"-компоненты характеризи-

руются отсутствием матричного сдвига и малой полушириной полос, не превышающей спектральную полуширину щели. Указанные особенности обусловлены тем, что центры излучения находятся в газовой фазе.

Однако заселение возбужденных состояний происходит в твердой фазе. Существование эффективных механизмов диссипации энергии электронного возбуждения приводит к сильному перераспределению интенсивностей в пользу перехода из более низколежащего 3P_1 -состояния.

С привлечением механизма экситонно-стимулированной десорбции эти факты находят естественное объяснение [81]. Действительно, при возбуждении вышележащих экситонных состояний процесс автолокализации идет параллельно с релаксацией по электронным уровням. "Память" об установившейся заселенности несет распределение интенсивности между электронными переходами в спектре люминесценции. Процесс излучения, который следует за десорбцией возбужденных атомов, происходит уже в газовой фазе со спектральными характеристиками, свойственными свободному атому. Атом десорбирует под действием сил отталкивания между возбужденным атомом и атомами окружающей решётки, что связано с отрицательной работой выхода электрона в аргоне (рис. 8.1(а)→(г)→(д)).

Процесс десорбции наглядно демонстрирует рис. 8.3, на котором сопоставлены две зависимости: изменение со временем облучения отношения интенсивностей объёмной (M) и поверхностной (b_0) полос и зависимость этого отношения от толщины образца. Изменение отношения (I_M/I_{b_0}) в процессе облучения в пользу поверхностной полосы свидетельствует об уменьшении толщины образца.

Поскольку облучение производилось в подпороговом режиме (использовались электроны с энергией, недостаточной для выбивания атома из образца прямым ударом) при низких температурах, то есть основания утверждать, что наблюдаемая десорбция стимулируется возбуждением электронной подсистемы. Как следует из [230, 244], в соответствии с реакцией (8.3), стимулирующим фактором является автолокализация экситонов.

Существенно, что десорбция возбужденных атомов с поверхности развивается на стадии автолокализации и так же, как в случае дефектооб-

разования в объёме, протекающего по сходному механизму (рис. 8.1), не конкурирует с процессом излучательного распада.

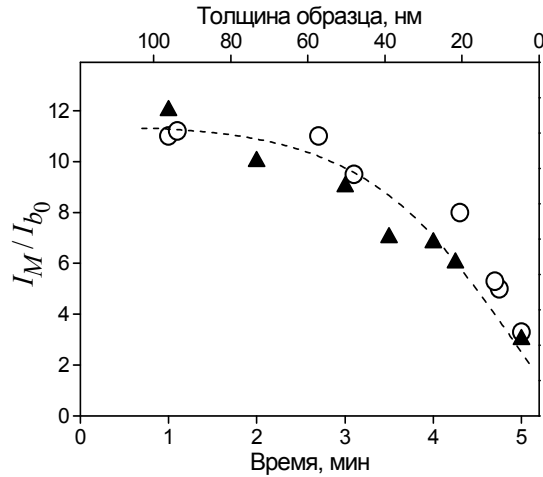


Рисунок 8.3 – Зависимость относительной интенсивности излучения объёмных центров (полоса M) и десорбировавших атомов (полоса b_0) от дозы облучения (▲) и толщины образцов (○) твердого аргона

Рассмотренная выше экситонно-стимулированная десорбция служит доказательством автолокализации экситонов в поверхностном слое кристалла. Следует выделить случаи:

- 1) локализация собственно поверхностных возбуждений, возникающих на границе кристалла с вакуумом;
- 2) локализация объёмных возбуждений при подходе к поверхности кристалла.

Случаю 1) соответствует ситуация в тонких образцах. Как видно из нижней кривой рис. 8.2, свободные поверхностные экситоны в излучении не обнаруживаются, а наблюдаются лишь особенности, связанные с автолокализацией экситонов – линии излучения десорбированных атомов. Появление в спектре поверхностной люминесценции только одного из альтернативных типов состояний согласуется с особенностью модели ав-

толокализации в двумерном случае – отсутствием барьера. При этом полная энергия системы имеет вид [34]

$$H_S(\alpha) = B_S(\alpha^2 - \Lambda_S \alpha^2). \quad (8.5)$$

Величины H , B и Λ с индексом s относятся к поверхностным состояниям. В зависимости от величины константы связи $\Lambda_S = E_{LR}^S/B_S$ реализуются либо свободные, либо автолокализованные состояния поверхностных экситонов. Если $\Lambda_S < 1$, то автолокализация не наступает. В случае $\Lambda_S > 1$, экситоны автолокализуются безбарьерно. Оценка параметра автолокализации Λ_S на поверхности с использованием расчетного сдвига основного состояния, величин B_S и стоковского сдвига дает для аргона $\Lambda_S > 1$, что означает выполнимость критерия автолокализации. В соответствии с безбарьерным характером автолокализации, выход десорбции остается постоянным в интервале температур, где тепловой выброс атомов не происходит (нижняя кривая рис. 8.4).

Случай 2), когда десорбция стимулируется автолокализацией экситонов вблизи поверхности, с необходимостью включает этап транспорта энергии экситонами. Информация о процессах транспорта может быть извлечена из температурной зависимости выхода десорбции для объёмных образцов. Эффективность десорбции пропорциональна числу экситонов $N(\epsilon_k, T)$, участвующих в переносе возбуждения к поверхности, и коэффициенту диффузии свободных экситонов $D(\epsilon_k, T)$

$$I_d \sim N(\epsilon_k, T) \cdot D(\epsilon_k, T), \quad (8.6)$$

где ϵ_k – энергия свободных экситонов с импульсом k .

Функция распределения экситонов по зоне при $\epsilon_k \gg T$ слабо зависит от температуры [13], поэтому температурная зависимость выхода десорбции в основном определяется диффузией свободных экситонов.

На рис. 8.4 (верхняя кривая) показано изменение с температурой интенсивности свечения десорбированных из кристалла атомов аргона. На кривой совмещены данные для 1P_1 (символы (O)) и 3P_1 (символы (Δ)) состояний; интенсивности a_0 и b_0 компонент нормированы на их значения при $T = 5$ К.

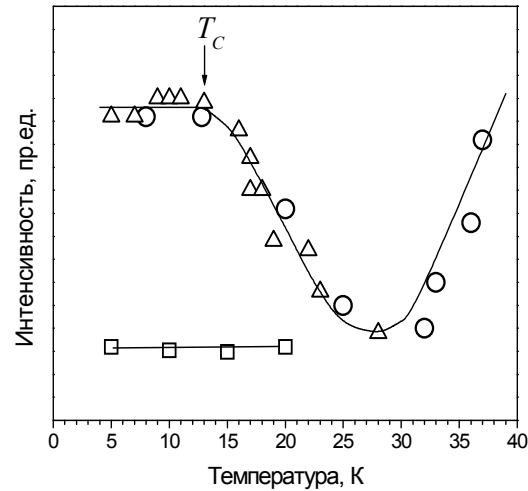


Рисунок 8.4 – Температурная зависимость интенсивности излучения десорбированных возбужденных атомов для тонкого (нижняя кривая) и объемного (верхняя кривая) образцов твердого аргона

В интервале температур 5–14 К выход десорбции возбужденных атомов сохраняется постоянным. По мере дальнейшего роста температуры до 25 К наблюдается уменьшение выхода десорбции по закону, близкому к T^{-1} .

Переход к зависимости $I_d \sim T^{-1}$ происходит при некоторой "критической" температуре $T_c \approx 13$ К, положение которой указано на рис. 8.4 стрелкой. При $T > 25$ К существенный вклад в десорбцию дают термостимулированные процессы (рис. 1.26), которые приводят к росту выхода десорбции. Ход верхней кривой при низких температурах может быть

объяснен, если предположить, что перенос энергии осуществляется "горячими", нетермализованными экситонами.

Согласно модельным оценкам [5, 316] коэффициент диффузии "горячих" экситонов в атомарных кристаллах D^* сохраняется постоянным до критической температуры T_c (рис. 4.14). Выше T_c коэффициент диффузии $D^*(T) \sim T^{-1}$. Изменение характера зависимости $D^*(\epsilon_k, T)$ происходит при

$$T_c \sim 2\hbar ks = 2\sqrt{2ms^2\epsilon_k}, \quad (8.7)$$

где s – скорость звука, m – масса экситона. Величина критической температуры оценивалась с учетом того, что распределение экситонов имеет максимум в области H_{\max} – вершины автолокализационного барьера (1.6) [317]. При этом основной отток экситонов в автолокализованное состояние происходит до их термализации вблизи H_{\max} . В результате, существенно уменьшается число экситонов с энергиями $\epsilon_k < H_{\max}$, и основной вклад в процесс переноса должны давать "горячие" экситоны с энергиями $\epsilon_k > H_{\max}$.

Оценка по формуле (8.7) при $\epsilon_k = H_{\max}$ с использованием величин H_{\max} , приведенных в [8], дает для аргона $T_c \approx 13$ К, что хорошо согласуется с экспериментом. Измеренная температурная зависимость выхода десорбции коррелирует с температурной зависимостью люминесценции примесей в матрице аргона, обусловленной участием "горячих" экситонов в процессах переноса энергии возбуждения к примесным центрам [316]. Отметим, что характерная температурная зависимость десорбции наблюдается при автолокализации в А-АЛЭ состояния как триплетных $\Gamma(3/2)$, так и синглетных $\Gamma(1/2)$ экситонов.

Таким образом, десорбция возбужденных атомов с поверхности кристаллов аргона стимулируется квазиатомной автолокализацией экситонов на поверхности кристалла, которая, в свою очередь, определяется переносом энергии к поверхности горячими экситонами.

8.2. ДЕСОРБЦИЯ ЭКСИМЕРОВ, СТИМУЛИРОВАННАЯ ЭЛЕКТРОН-ДЫРОЧНОЙ РЕКОМБИНАЦИЕЙ

Десорбция эксимеров с поверхности атомарных криокристаллов впервые наблюдалась в люминесцентных экспериментах при облучении образцов твердого аргона медленными электронами [230]. Излучательный распад десорбированных эксимеров образует полосу W в спектре люминесценции твердого аргона (см. рис. 2.8), формируемую "горячими" $^{1,3}\Sigma_u^+(v) \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ переходами в колебательно-возбужденном десорбированном эксимере Ar_2^* . В экспериментах, в которых образцы криокристаллов аргона покрывались пленкой неона, было обнаружено, что полоса люминесценции W однозначно связана с поверхностью.

Прямое доказательство происхождения W -полосы было получено в экспериментах по наблюдению полосы W люминесценции из "облака" над поверхностью образца [68]. Были предложены две модели, описывающие десорбцию эксимеров: механизм выброса возбужденного эксимера микрополостью, образующейся вблизи поверхности криокристалла ("cavity-ejection" или СЕ-механизм), и механизм десорбции, стимулированной диссоциативной рекомбинации электрона с автолокализованной вблизи поверхности кристалла дыркой Ar_2^+ , с последующей димеризацией вылетающего из кристалла атома Ar^* . Схемы механизмов десорбции эксимеров вследствие локализации электронных возбуждений в атомарных криокристаллах показаны на рис. 1.25.

В литературе [29] существует условное деление десорбционных механизмов на два класса процессов, первый из которых, называемый "экситонным", объединяет механизмы, в которых разрыв связи кристалл-десорбирующая частица происходит вследствие квазиупругого напряжения поверхности кристалла, вызванного, например, автолокализацией экситона, сопровождающейся, как было показано выше, образованием микрополости.

В этом смысле СЕ-механизм является примером "экситонного" процесса. Другой класс процессов, называемый условно "электронным", объединяет механизмы десорбции, в которых разрыв связи происходит

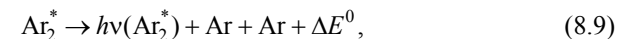
вследствие возбуждения специфического электронного состояния, имеющего диссоциативный характер, как, например, антисвязывающие молекулярные орбитали, или радикально изменяющего характер и величину взаимодействия возбужденного центра с кристаллическим окружением. В этом смысле диссоциативно-рекомбинационный механизм десорбции эксимеров является "электронным".

Для экспериментального исследования процесса десорбции эксимеров с поверхности криокристаллов был использован аналитический люминесцентный метод детектирования десорбированных частиц при селективном фотовозбуждении криокристаллов аргона синхротронным излучением, в сочетании с возможностью зондировать образец на различную глубину методом аналитической катодолюминесценции. Люминесценция полосы W была использована в качестве своеобразного аналита – чувствительного индикатора интенсивности десорбции эксимеров.

Спектры фотовозбуждения полосы W , измеренные при $T = 20$ К и $T = 25$ К, приведены на рис. 8.5 [104]. Наличие четкой экситонной структуры в области поверхностных (S_1 , S_2) и объемных $\Gamma(1/2)$ и $\Gamma(3/2)$ экситонов (E_{FE}^1 , E_2 , E_3) дает основание утверждать, что образование экситонов как в объеме кристалла, так и на его поверхности, является необходимым условием для десорбции эксимеров.

Для разрыва межатомной связи в случае десорбции, так же как и при образовании дефектов в объеме кристалла, необходимо выполнение энергетического (4.1) и временного (4.2) критериев конверсии энергии электронного возбуждения в кинетическую энергию десорбирующего эксимера.

Выполнение этих критериев обеспечивает автолокализация экситонов вблизи поверхности кристалла, которая сопровождается значительным энерговыделением в соответствии с процессами



где Ar_{ex}^* – свободный экситон, ΔE^* и ΔE^0 – выделение энергии в ходе энергетической релаксации электронной подсистемы, соответственно, до и после радиационного распада квазиэкимерного автолокализованного состояния.

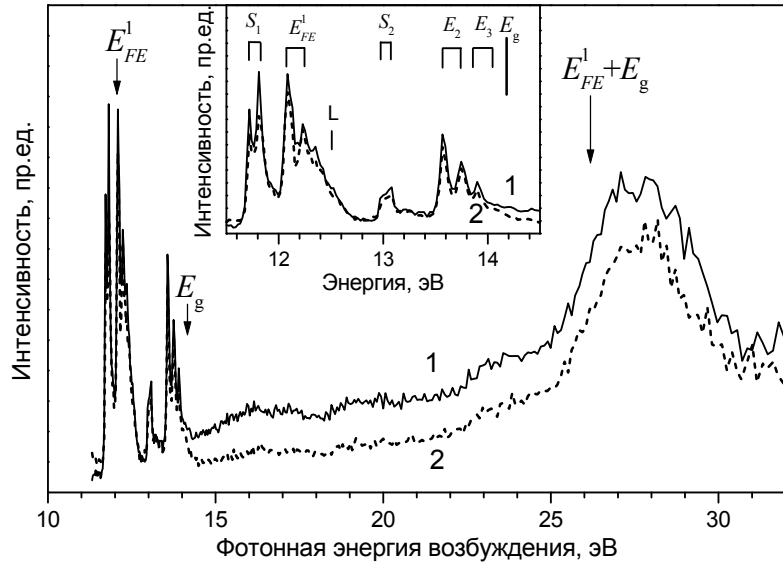
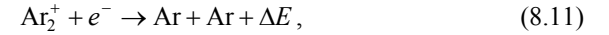
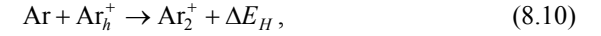


Рисунок 8.5 – Спектры возбуждения полосы W криокристаллов аргона: 1 – при $T = 20$ К; 2 – при $T = 25$ К. На вставке показана увеличенная часть спектров в экситонной области фотонных энергий

СЕ-механизм десорбции эксимеров предполагает образование микрополости вокруг возбужденного центра вблизи поверхности кристалла вследствие отрицательного сродства к электрону у твердого аргона.

Однако, в работе [232] экспериментально, методом HREEL-спектроскопии ("High Resolution Electron Energy Loss spectroscopy"), было показано, что сродство к электрону меняет свой знак на поверхности твердого аргона и становится положительным, и, следовательно, СЕ-механизм не может объяснить десорбцию эксимеров.

Диссоциативная рекомбинация электронов (e^-) с автолокализованными дырками (Ar_2^+) может стимулировать десорбцию эксимеров в результате следующей последовательности процессов (рис. 1.25)



где Ar_h^+ обозначает свободную дырку.

Спектры фотовозбуждения полосы W показывают, что рекомбинация электронов с дырками усиливает десорбцию эксимеров из твердого аргона. В диапазоне энергий $E > E_g$ резкий рост интенсивности полосы W наблюдается вблизи пороговой энергии $E = E_{FE}^1 + E_g$ (рис. 8.5), что является свидетельством проявления в десорбции эксимеров процессов неупругого электрон-электронного рассеяния.

Неупругое рассеяние фотоэлектронов с энергиями $E > E_{FE}^1 + E_g$ приводит к генерации дополнительных электрон-дырочных пар (п. 3.2), что сопровождается ростом полосы W , а, следовательно, и десорбции эксимеров. Снижение же интенсивности полосы W при поглощении фотонов с энергией $E \approx E_g$ происходит вследствие конкуренции релаксационных каналов, рассмотренных в главе 3.

Рекомбинационные процессы определяют спектр термолюминесценции криокристаллов аргона (см. п. 3.3). Термоактивация процессов электрон-дырочной рекомбинации в сочетании с методом селективного фотовозбуждения люминесценции полосы W подтвердили рекомбинационный механизм десорбции эксимеров (рис. 8.6) [1].

Изменение температуры приводит к изменению концентрации активных ловушек, на которых могут быть захвачены компоненты электрон-дырочных пар. Те же ловушки, высвобождение электронов из которых приводит к формированию пиков термолюминесценции, определяют и интенсивность полосы W .

Рекомбинация автолокализованных дырок с высвобождаемыми из ловушек электронами в объёме кристалла приводит к усилению рекомбинационной люминесценции в полосе M (рис. 3.3).

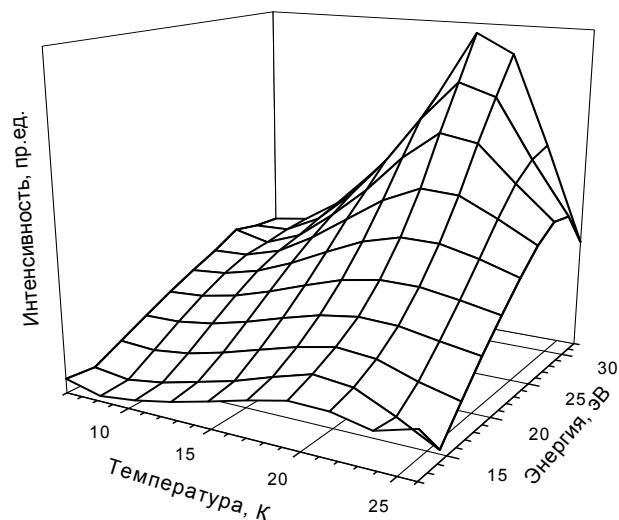


Рисунок 8.6 – Зависимость интегральной интенсивности полосы W криокристаллов аргона от температуры и энергии фотовозбуждения

В случае, когда дырки автолокализуются вблизи поверхности, рекомбинация их с высвободившимися из ловушек электронами (реакции (8.10)–(8.12)), приводит к десорбции эксимеров с поверхности криокристалла. Интенсивность полосы W при фотовозбуждении в области энергий $E > E_g$ изменяется с температурой, подобно интенсивности термовысвечивания (рис. 8.7). Однако при фотовозбуждении в экситонной области энергий, температурная зависимость интенсивности полосы W отличается от кривой термовысвечивания, что подчеркивает доминирующую роль рекомбинационного канала в десорбции эксимеров. Фотостимуляция высвобождения электронов из электронных ловушек [318] также увеличивает интенсивность полосы W .

Необходимая для стимуляции десорбции энергия переносится к поверхности криокристалла электронными возбуждениями различной природы.

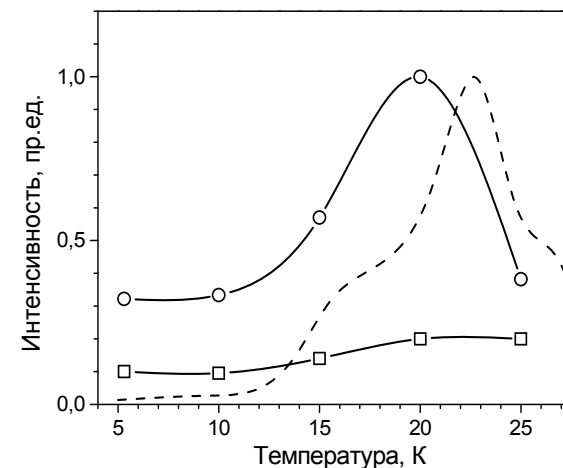


Рисунок 8.7 – Температурная зависимость интегральной интенсивности полосы W криокристаллов аргона при $h\nu = 32$ эВ (○) и при $h\nu = 13,57$ эВ (□); пунктир – спектр термолуминесценции

Для реализации СЕ-механизма необходим транспорт энергии свободными экситонами и локализация экситонов на поверхности кристалла. Автолокализованные экситоны и дырки также являются подвижными возбуждениями, причем характер их движения по кристаллу различен [231].

8.3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ К ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦА ЭЛЕКТРОННЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ

Процесс переноса энергии электронных возбуждений к поверхности кристалла был исследован с помощью катодолуминесцентного метода, изменяя энергию возбуждающих электронов и, тем самым, варьируя глубину возбуждения образца. Поведение полос катодолуминесценции твердого аргона, связанных с десорбцией атомов (полоса b) и эксимеров

(полоса W), демонстрирует различную зависимость от энергии возбуждающих электронов (рис. 8.8) [169].

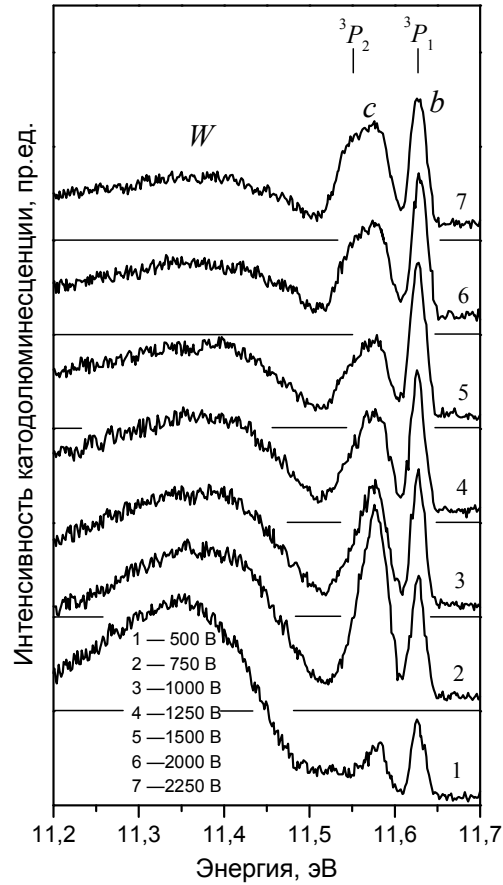


Рисунок 8.8 – Спектры катодолуминесценции твердого аргона при различных энергиях возбуждающих электронов ($T = 5$ K)

Десорбция атомов происходит по экситонному СЕ-механизму. Отличие в поведении полос W и b отражает различие в процессах переноса энергии к тем точкам поверхности, в которых происходит процесс десорбции атомов или молекул.

Для количественного описания транспорта энергии электронных возбуждений к поверхности мы использовали квазиодномерную модель переноса энергии подвижными возбуждениями, предложенную в работе [83].

Поведение подвижных возбуждений описывается их коэффициентом диффузии D и временем жизни τ в свободном (не локализованном) состоянии. Эти два параметра задают диффузионную длину (длину свободного пробега) возбуждения $l_0 = \sqrt{D\tau}$. Вероятность $W(x, x', l_0, t)$ того, что возбуждение, созданное в момент времени $t = 0$ на расстоянии x' от поверхности кристалла, достигнет к моменту времени t область кристалла, находящуюся на глубине $[x, x + dx]$ образца толщиной d , может быть получена из дифференциального уравнения

$$D \frac{d^2 W}{dx^2} = \frac{\partial W}{\partial t} + \frac{W}{\tau}. \quad (8.13)$$

Величина, непосредственно связанная с выходом десорбции, есть плотность локализовавшихся возбуждений

$$A(x, x', l_0) = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty W(x, x', l_0, t) dt. \quad (8.14)$$

Для случая $x < x' < d$ плотность локализованных возбуждений

$$A(x, x', l_0) = \frac{1}{2l_0} \frac{\exp\left(\frac{x}{l_0}\right) + \exp\left(-\frac{x}{l_0}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{2d}{l_0}\right)} \left[\exp\left(-\frac{x'}{l_0}\right) - \exp\left(\frac{x'}{l_0}\right) \exp\left(-\frac{2d}{l_0}\right) \right]. \quad (8.15)$$

Выход десорбции пропорционален числу подвижных возбуждений, локализовавшихся на поверхности образца ($x = 0$). На рис. 8.9 представлены зависимости

$$Y(E, l_0) \sim \int_0^d D_e(x', E) A(0, x', l_0) dx', \quad (8.16)$$

рассчитанные с использованием данных для $D_e(x, E_e)$ для различных значений l_0 (рис. 2.16) [156, 169]. В формуле (8.16) функция $D_e(x, E)$ – диссипация энергии электронами с энергией E в зависимости от расстояния x от поверхности образца (см. формулу (2.9)).

Расчет зависимости (8.16) хорошо описывает экспериментальные данные при $l_0 = 20$ нм для полосы b и $l_0 = 2$ нм для полосы W (рис. 8.10). Длина пробега свободных экситонов в аргоне $l_0^{FE} = 20$ нм [44], что подтверждает экситонный механизм десорбции возбужденных атомов.

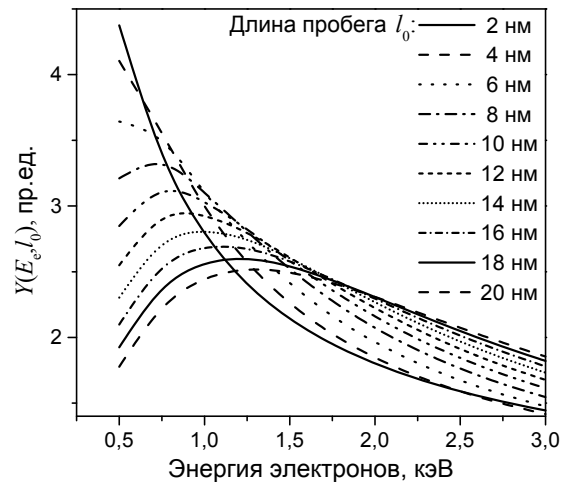


Рисунок 8.9 – Зависимость выхода люминесценции поверхностных центров $Y(E_e, l_0)$ от энергии E_e электронного пучка для различных значений l_0

Отметим, что $l_0 = 2$ нм для полосы W по порядку величины совпадает с областью пространства, которую занимает подвижная дырка при её распространении вдоль атомной цепочки [231].

В целом зависимость интенсивности W -полосы от энергии возбуждающих фотонов отражает характер энергетической зависимости длины

свободного пробега фотоэлектронов (рис. 3.8, кривая 4). При энергиях фотонов $E < E_{th3}$ (3.3) длина свободного пробега фотоэлектронов $L(E) > 2$ нм. В приповерхностном слое такие электроны легко покидают кристалл, создавая тем самым условия для существования стабильных автолокализованных дырок.

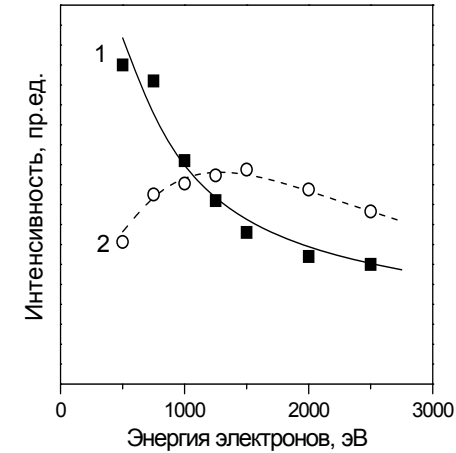


Рисунок 8.10 – Зависимость интенсивности полос W (кривая 1) и b (кривая 2) катодолуминесценции твердого аргона от энергии возбуждающих электронов

Такой эффект положительной подзарядки поверхности образцов твердого аргона был достаточно подробно исследован экспериментально [74, 124, 319]. При энергиях фотонов $E \approx E_{th3}$ создаваемые фотоэлектроны неупруго рассеиваются, возбуждая автолокализованные дырки (см. п.3.2), а образующиеся вторичные электроны имеют длину свободного пробега $L(E) \approx 2$ нм, рекомбинируют вблизи поверхности с автолокализованными дырками, увеличивая тем самым десорбцию эксимеров.

Таким образом, результаты полученные различными методами аналитической люминесцентной спектроскопии свидетельствуют в пользу рекомбинационного механизма десорбции эксимеров с поверхности твердого аргона.

На рис. 8.11 представлена схема ещё одного возможного механизма десорбции эксимеров, генетически связанного с механизмом образования

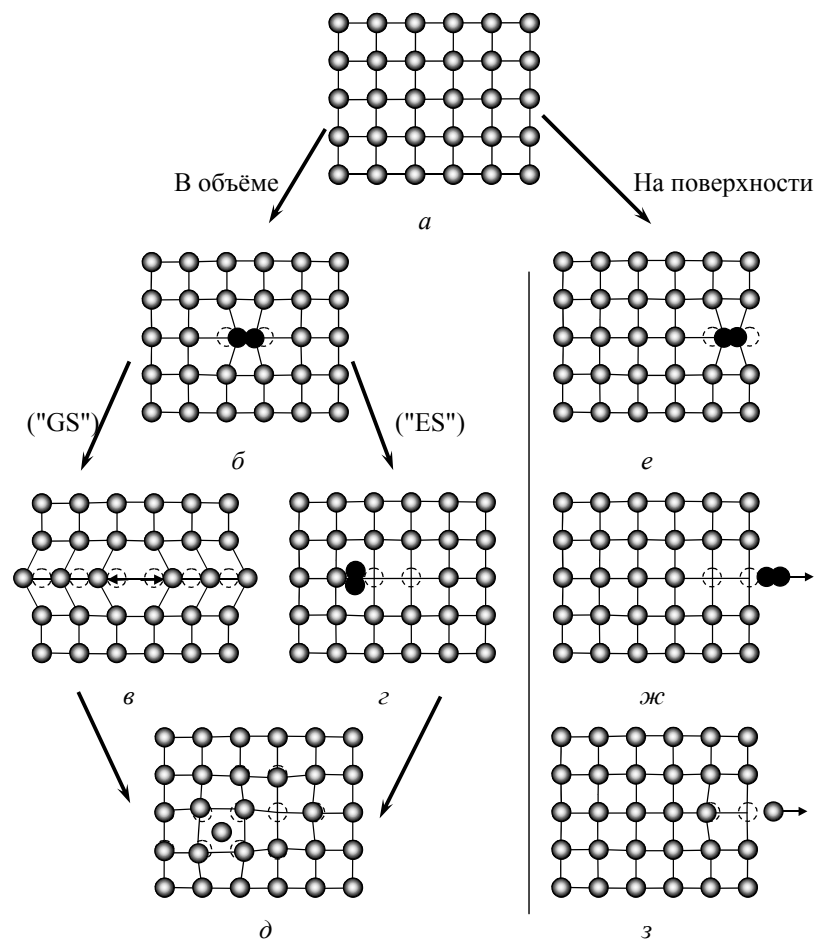


Рисунок 8.11 – Схемы GS-механизма (а)→(б)→(в)→(д) и ES-механизма (а)→(б)→(г)→(д) образования пары Френкеля; и десорбции эксимеров (а)→(е)→(ж) и атомов (а)→(е)→(з), стимулированных возбуждением квазиэксимерных состояний.

дефектов вследствие смещения квазимолекулярного центра в возбужденном состоянии (см. п. 4.3). На рис. 8.11 в последовательности (б)→(г)→(д) приведена упрощенная схема образования пары Френкеля вследствие

смещения квазиэксимера, соответствующая механизму, изображенному на рис. 4.18. Если аналогичный возбужденный центр будет создан на поверхности кристалла (рис. 8.11(е)), то "компактизация" положительного остова центра R_2^* вместе с отталкиванием возбужденного электрона от окружающих атомов вследствие отрицательного сродства к электрону могут привести к десорбции эксимера с поверхности твердого аргона (рис. 8.11(ж)). Такой механизм десорбции эксимеров был предложен в работе [104], однако его экспериментальная верификация требует значительного повышения чувствительности систем регистрации. И, наконец, если диссоциация квазиэксимера происходит в приповерхностной области кристалла (рис. 8.11(з)) то это может привести к десорбции атомов в основном (невозбужденном) состоянии [81].

Таким образом, данные полученные методами термоактивационной, катодо- и фотоселективной люминесцентной спектроскопии свидетельствуют в пользу рекомбинационного механизма десорбции эксимеров и экситонного механизма десорбции атомов с поверхности атомарных кристаллов. Проведенные расчеты выделения энергии электронами в образце и выхода десорбции хорошо коррелируют с экспериментальными данными. В сочетании с кинетическим анализом радиационно-стимулированных процессов методами аналитической люминесценции [165, 292, 320] предложенные механизмы могут быть использованы как для контролируемой модификации поверхности образцов, так и для аналитического контроля и сертификации кристаллов в ходе технологической обработки пучками электронов, фотонов и ионов.

ГЛАВА 9

МОДИФИКАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК ВОЗБУЖДЕНИЕМ ВНУТРИАТОМНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК

В большинстве молекулярных кристаллов локализация электронных возбуждений вблизи поверхности стимулирует разрыв прежде всего относительно слабых межмолекулярных связей, образуемых в большинстве случаев дисперсионными (ван-дер-ваальсовыми) силами, и сопровождается десорбцией молекул, образующих кристалл [219–229]. Исследование же процессов, приводящих к разрыву сильной внутримолекулярной связи, зачастую имеющей ковалентный характер, в значительной степени затруднено необходимостью локализовать необходимое количество энергии в объёме порядка элементарной ячейки на время, за которое происходит молекулярная диссоциация.

9.1. ДЕСОРБЦИЯ, СТИМУЛИРОВАННАЯ ЭЛЕКТРОННЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ ВНУТРЕННИХ ОБОЛОЧЕК АТОМА

Рассматривая процесс фотоионизации атома необходимо учитывать межэлектронное взаимодействие. Основным многоэлектронным эффектом при ионизации внешних электронных оболочек атомов является динамическая поляризация ионизуемой оболочки, в результате чего с фотоном взаимодействует не один электрон, а вся оболочка, к которой принадлежит электрон.

В случае ионизации глубоких электронных оболочек атома главным многоэлектронным эффектом является перестройка внешних электронных оболочек за время вылета электрона из атома. Часто встречающимся случаем межэлектронного взаимодействия является взаимодействие дискретных возбужденных состояний одной оболочки с непрерывным спектром фотоионизации другой. Это происходит в случае, когда энергия дискретного состояния превышает потенциал ионизации атома, как, например, для возбуждений всех внутренних оболочек атома по отношению к континууму ионизации внешней электронной оболочки.

Волновая функция такого состояния является суперпозицией волновых функций дискретного d -состояния, ψ_{fd} , и континуального k -состояния, ψ_{fk}

$$\psi_f = a\psi_{fd} + b\psi_{fk}. \quad (9.1)$$

Как следствие, "дискретный" электрон приобретает кинетическую энергию ("континуальную" компоненту) и делокализуется. Этот процесс называют автоионизацией (рис. 1.27, процесс 7). Интерференция между ψ_{fk} и ψ_{fd} определяет форму линии поглощения (профиль Фано). В общем случае суммарное поглощение в области резонанса имеет вид

$$\mu = \mu_A \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2}, \quad (9.2)$$

где μ – наблюдаемый коэффициент поглощения, μ_A – коэффициент поглощения, который наблюдался бы без дискретной линии, ε – энергетическое расстояние от максимума дискретной линии $\hbar\omega_m$ (в единицах полуширины этой линии Γ), q – параметр пропорциональный силе взаимодействия между d и k состояниями [321].

Одним из наиболее интересных многоэлектронных эффектов является многократная ионизация в результате "одноэлектронного" фото-

поглощения. В одноэлектронном приближении волновую функцию системы электронов записывают в виде

$$\Psi(r) = A\Psi(r_1)\Psi'(r_2, r_3, \dots, r_k), \quad (9.3)$$

где r_1 – радиус-вектор переходящего электрона, r_2, r_3, \dots, r_k – радиус-векторы остальных электронов, Ψ' – волновая функция системы без переходящего электрона, A – антисимметризатор, обеспечивающий нормировку $A^2 = 1$. Электронный матричный элемент будет иметь вид

$$\begin{aligned} M_{f0}^e &= \int \Psi_f^*(r) H_{AB} \Psi_0(r) dr = \\ &= \int \Psi_f^*(r_1) H_{AB} \Psi_0(r) dr \cdot \int \Psi_f'^* \Psi_0' dr' = \\ &= M_{f0}^{0e} \int \Psi_f'^* \Psi_0' dr', \end{aligned} \quad (9.4)$$

где M_{f0}^{0e} – одноэлектронный матричный элемент перехода. Функции Ψ_0' и Ψ_f' являются решениями разных уравнений Шредингера: Ψ_0' относится к системе k электронов, а Ψ_f' – к системе $k-1$ электронов. Вероятность того, что атомные электроны после ионизации сохраняют неизменным набор квантовых чисел n, l, s , равна

$$P_{n,l,s} = \left| \int \Psi_f^* \Psi_0 dr \right|^2. \quad (9.5)$$

Если $P_{n,l,s} \neq 1$, то существует вероятность $1 - P_{n,l,s}$, что при фотоионизации одного электрона и другие атомные электроны могут изменить квантовые числа. Некоторые из них в результате могут оказаться в континууме, что проявляется как многократная ионизация атома вследствие возмущения системы электронов атома, индуцированного удалением одного из электронов. Такое явление называется стряхиванием электронов (рис. 1.27, процессы 4–6).

В случае твердого тела для возбуждения электрона из внутренней оболочки атома волновые функции Ψ_0 и Ψ_f локализованы также в области атомных ядер и вероятность перехода (9.4) в значительной степени сохраняет атомный характер. Поэтому общий вид спектров фотоионизации твердых тел и молекул в рентгеновской области, когда ионизируются глубокие электронные оболочки, подобен соответствующим атомным спектрам.

Выходящая из внутренних оболочек атома волна фотоэлектрона частично отражается от окружающих атомов, и в результате интерференции выходящей и отраженной волн спектр сечения фотоионизации модулируется. Соответствующая структура в спектре поглощения называется дальней тонкой структурой рентгеновского поглощения (EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure).

В твердом теле взаимодействие выходящего из внутренней оболочки фотоэлектрона с образовавшейся дыркой может привести к образованию экситона, который проявляется в спектре поглощения в виде дискретных полос, и который, в случае расположения дырки во внутренней электронной оболочке, называется остовным экситоном.

Релаксация остовой дырки является многоэлектронным процессом, в ходе которого кристалл излучает Оже-электроны, и в валентных оболочках образуется несколько дырочных состояний [322]. И, если потенциал исходного остовного состояния является связывающим, то в результате многоэлектронной релаксации потенциал финального мультидырочного валентного состояния может оказаться отталкивательным. Энергетическая релаксация системы в этом случае будет способствовать десорбции.

При этом необходимо различать прямые (direct) и непрямые (indirect, опосредованные) процессы [4]. В ходе прямых процессов десорбирующая частица запасается кинетической энергией (разгоняется по координате реакции десорбции) непосредственно за время жизни электронного возбуждения. Если возбуждение остается локализованным на данной связи, то десорбция в этом случае определяется исключительно эволюцией системы вдоль такой отталкивательной потенциальной поверхности. Если релаксация электронной подсистемы происходит быстрее, чем ядерной, то десорбция будет возможна в случае, когда

аккумулированная кинетическая энергия превышает энергию связи финального состояния. Выход десорбции пропорционален времени жизни электронного возбуждения. Такой механизм характерен для сильно связанных адсорбатов, например, при хемосорбции.

Непрямые процессы, напротив, характерны для слабосвязанных систем – физическая адсорбция или ван-дер-ваальсовы кристаллы. В этом случае электронное возбуждение "напрягает" связь, уменьшая межатомное расстояние, система ведет себя как пружина, которая сжимается за время жизни электронного возбуждения и распрямляется после его распада [18]. Десорбция стимулируется превращением потенциальной энергии паулевского отталкивания атомов в основном состоянии в кинетическую энергию десорбирующей частицы. И в этом случае выход десорбции пропорционален времени жизни электронного возбуждения. При этом существенным является локализация возбуждения в результате взаимодействия электронного возбуждения с окружающей кристаллической матрицей, что и отличает электронно-стимулированную десорбцию твердых тел от фотодиссоциации изолированных молекул. Процесс делокализации возбуждения, устраняющий энергетический источник десорбции, существенно влияет на выход десорбции – если возбуждение делокализуется раньше, чем начнется движение атомных ядер, то десорбция не состоится.

Важно учитывать также и вторичные процессы, такие, как возбуждение атомов первичными Оже-электронами [21] или передачу энергии к поверхности посредством линейного каскада атомных соударений, в том числе и с помощью краудионов [323].

Базовой моделью, описывающей процесс десорбции, стимулированной электронными переходами, является MGR-модель Менцеля-Гомера-Рэдхеда (D. Menzel, R. Gomer, P.A. Redhead) [324–326]. В ней впервые было дано объяснение эффекта десорбции молекул адсорбатов с металлической поверхности.

На рис. 9.1 представлены потенциальные кривые такой системы. Ось Q представляет собой координату реакции. В простейшем случае Q – это расстояние между адсорбатом и поверхностью металла. Если же рассматривается десорбция фрагмента адсорбированной на металлической под-

ложке молекулы, то Q – это длина той межатомной связи, которая разрывается в процессе десорбции.

Кривая 1 на рис. 9.1 представляет собой потенциал основного состояния системы металл-адсорбат ($M+A$), Q_0 – равновесное значение координаты Q при отсутствии возбуждения.

Кривая 2 представляет собой некоторый антисвязывающий терм ($M+A$)* этой системы. Кривые 3, 4 и 6 (M^*+A) являются сдвинутыми вверх по энергии потенциалами 1 в случаях, когда определенная часть энергии при возбуждении была делокализована с данной молекулы адсорбата на металлическую подложку (или на соседние молекулы адсорбата).

И, наконец, кривая 5 представляет собой ионизованное состояние адсорбата, передавшего свой электрон металлической подложке ($M^- + A^+$).

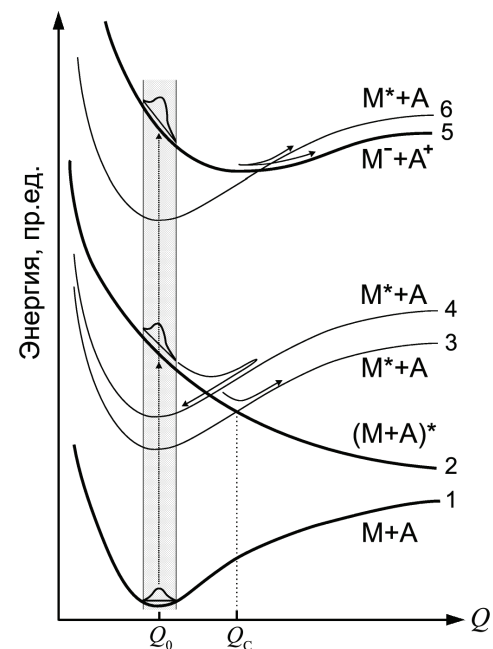


Рисунок 9.1 – Схема энергетических переходов в модели MGR

Возбуждение системы изображено на рис. 9.1 вертикальными (франк-кондоновскими) переходами в адиабатическом приближении, но с учётом неадиабатического кроссинга потенциалов. Электронно-стимулированная десорбция начинается с франк-кондоновского перехода с основного ($M+A$) терма на антисвязывающий терм нейтрального состояния $(M+A)^*$ (переход $1 \rightarrow 2$), либо на терм ионного состояния $(M^- + A^+)$ (переход $1 \rightarrow 5$), чьё равновесное значение координаты Q больше, чем у основного состояния $Q > Q_0$. Движение системы по разлётным ветвям термов 2 или 5 сообщает десорбирующим фрагментам (десорбатам) необходимую кинетическую энергию.

Далее всё определяется конкуренцией двух процессов – разгоном десорбата вдоль разлётных термов и безызлучательной дезактивацией (делокализацией) возбуждения вследствие его переноса на подложку (т.е. высотой, на которую успевает подняться терм 1). Дезактивация происходит путем рождения в металле электрон-дырочных пар для случая нейтрального возбуждения $(M+A)^*$ или путем переноса электрона из подложки на адсорбат для случая ионного возбуждения $(M^- + A^+)$.

Десорбция происходит в том случае, когда кинетическая энергия, которая аккумулируется за время жизни возбужденного состояния при его движении вдоль разлётного терма 2, превышает величину энергетического барьера, формируемого аттрактивной частью терма основного состояния.

Можно определить критическое расстояние Q_C как расстояние, на которое должен отойти от подложки десорбат за время жизни возбужденного состояния, двигаясь вдоль разлётного терма 2, чтобы его кинетической энергии было достаточно для вылета с поверхности вдоль терма 3. Если же процесс дезактивации идет быстрее разгона десорбата, то терм основного состояния успевает подняться в положение 4, и система релаксирует в положение Q_0 , не достигая критического значения Q_C . При возбуждении ионных состояний может происходить десорбция как ионов A^+ вдоль терма 5, так и нейтральных частиц вдоль терма 6. Дезактивация возбуждения может происходить также и за счет его делокализации и переноса на соседние частицы адсорбата. Тогда выход десорбции будет тем выше, чем больше время делокализации.

MGR-модель можно использовать для объяснения десорбции пленок атмосферных газов, конденсированных на металлических подложках, при возбуждении внутренних (остовных, core) электронных оболочек адсорбата [4]. Возбуждения K -оболочек атомов хорошо локализованы, поскольку перекрытие K -оболочек соседних атомов мало, следовательно, дезактивация возбуждения посредством делокализации для остовных возбуждений менее эффективна, чем для валентных. Кроме того, терм остовного возбужденного состояния может также быть разлётным (рис. 9.2(б), кривая 2) [70], следовательно, частица начинает разгоняться ещё до Оже-релаксации, причем величина полученной кинетической энергии за время жизни остовного возбуждения τ_C может быть настолько большой, что уже не имеет значения на какой терм валентного состояния (рис. 9.2(б), кривая 3) происходит Оже-переход – на связывающий или на разлётный.

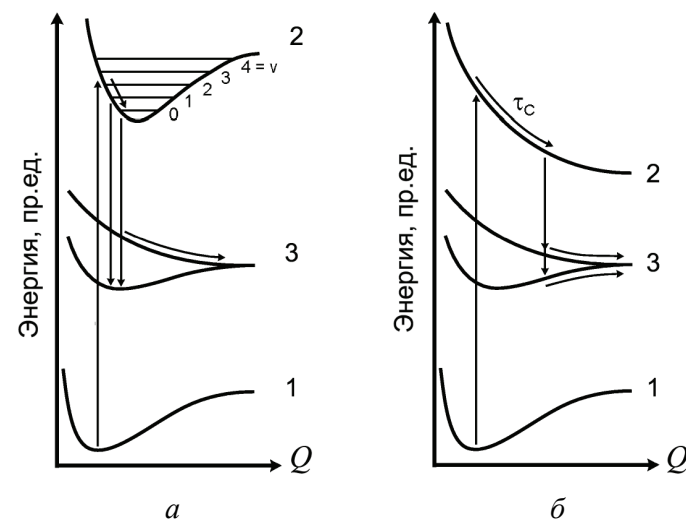


Рисунок 9.2 – Схема энергетических переходов в модели десорбции, стимулированной возбуждениями K -оболочки атома в молекуле адсорбата: a – возбужденная молекулярная орбиталь является связывающей, b – возбужденная молекулярная орбиталь является антисвязывающей. 1 – основное остовное состояние, 2 – возбужденное остовное состояние, 3 – возбужденное валентное состояние после Оже-релаксации

Более того, межатомная связь может вообще разорваться ещё до Оже-релаксации. Такая десорбция называется сверхбыстрой, и спектр Оже-электронов в этом случае будет представлять собой Оже-спектр десорбированного фрагмента, а не Оже-спектр исходной молекулы. Связывающий или антисвязывающий характер возбужденного основного электронного состояния определяет, будет ли проявляться колебательная структура этого состояния в NEXAFS-спектрах (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure). Следует отметить, что наличие этапа Оже-релаксации намного усложняет анализ десорбции, стимулированной возбуждением основных электронных состояний, по сравнению с десорбцией, стимулированной валентными электронными возбуждениями.

Ниже будут изложены результаты отдельных этапов исследования десорбции молекулярных пленок атмосферных газов CO, N₂, H₂O и NH₃ на монокристаллических подложках Cu(111) и Ru(001), которые проводились в рамках проектов Немецкого научного общества SFB 338 C10 и Me 266-21/2 [120–122].

Для исследования процессов диссоциации ковалентной внутримолекулярной связи был использован метод "молекулярного скальпеля" [30] – селективного фотовозбуждения с помощью синхротронного излучения *K*-оболочек атомов, образующих молекулы. Кроме того, использование молекулярных пленок, адсорбированных на металлических подложках, позволило, вследствие большой плотности молекул и их однозначной ориентации, провести эффективные поляризационные исследования, что крайне затруднено при проведении аналогичных исследований в газовой фазе [43]. Разрыв межатомной связи вследствие селективного фотовозбуждения электронных *K*-оболочек является относительно новым перспективным методом исследования десорбции, стимулированной электронными переходами [4]. *K*-оболочки, особенно в гетероядерных молекулах, исходно являются локализованными, позволяя селективно возбуждать определенный атом в молекуле.

Проведенные в последние годы исследования десорбции с поверхности различных веществ [219–229] показали, что возбуждение *K*-оболочек эффективно стимулирует диссоциацию и десорбцию. В большинстве случаев релаксация дырки в *K*-оболочке приводит к образованию

дважды (или даже многократно) возбужденных валентных состояний, которые хорошо локализованы и, если валентные дырки образовались в связывающих молекулярных орбиталях, являются сильно антисвязывающими. Антисвязывающий характер возбужденного состояния ещё более усиливается, если его формирование сопровождается переносом электронов из металлической подложки в свободные состояния антисвязывающих орбиталей адсорбата.

Для экспериментального изучения десорбции с поверхности криогенных пленок, конденсированных на металлических подложках, необходимы соответствующее оборудование и методики. При этом необходимо заметить, что в хорошо изученных процессах фотофрагментации в газовой фазе или на поверхности диэлектриков, где отсутствуют (или чрезвычайно слабы) процессы нейтрализации образующихся заряженных фрагментов, доминируют ионные продукты реакции [4]. Однако в случае десорбции хемисорбированных или физадсорбированных пленок на металлических подложках ситуация совершенно иная.

В большинстве случаев, ионные фрагменты преобладают только для "экзотических" многоэлектронных финальных состояний с очень низкими сечениями возбуждения. Для однодырочных и даже для двухдырочных состояний продукты десорбции – молекулы или фрагменты – образуются в нейтральном состоянии. Поскольку эти каналы возбуждения составляют доминирующую часть и, следовательно, являются наиболее важными для любого технологического использования, необходимо было разработать высокочувствительные детекторы нейтральных частиц. Для детектирования нейтральных частиц и был разработан описанный в главе 2 криогенный квадрупольный масс-спектрометр с ионизацией исследуемых продуктов десорбции электронной бомбардировкой.

9.2. ДЕСОРБЦИЯ, СТИМУЛИРОВАННАЯ ВОЗБУЖДЕНИЕМ *K*-ОБОЛОЧЕК КИСЛОРОДА В МОЛЕКУЛАХ CO

Использование нового криогенного квадрупольного масс-спектрометра позволило значительно увеличить отношение сигнал-шум при детектировании десорбирующих фрагментов. На рисунках 9.3, 9.4 показаны

спектры частичного выхода (ПВ) фотоэлектронов и спектры выходов ионов и нейтралей из мономолекулярных пленок монооксида углерода CO на поверхности меди Cu(111) и рутения Ru(001) [121]. Чтобы упростить сравнение, все энергии возбуждения отнесены к энергии π -резонанса (532,6 эВ), которая принята за нулевую.

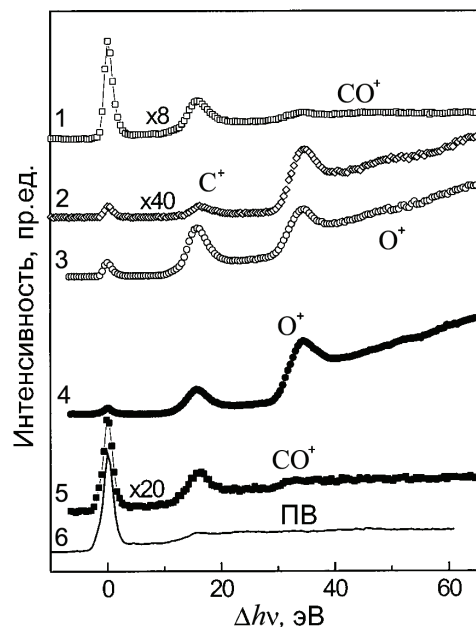


Рисунок 9.3 – Спектры частичного выхода (ПВ) электронов и десорбции ионов при фотовозбуждении в области O1s: 1, 2, 3 – от CO/Cu(111); 4, 5 – CO/Ru(001). За начало шкалы фотонных энергий выбрано положение π -резонанса (необходимо добавлять 532,6 эВ, чтобы получить абсолютные значения фотонных энергий)

Молекулы CO адсорбируются перпендикулярно подложке, причем атом углерода – ближе к подложке. На рисунках представлены только спектры для A_{xy} -поляризации с вектором \vec{E} , перпендикулярным к молекулярным осям, поскольку именно в этой геометрии проявляется максимальное число резонансов по сравнению с A_z -поляризацией. CO/Ru(001) выращивался непосредственно на (001) плоскости Ru подложки, а

CO/Cu(111) – на (111) ориентированном слое Cu, эпитаксиально выращенном на Ru-подложке.

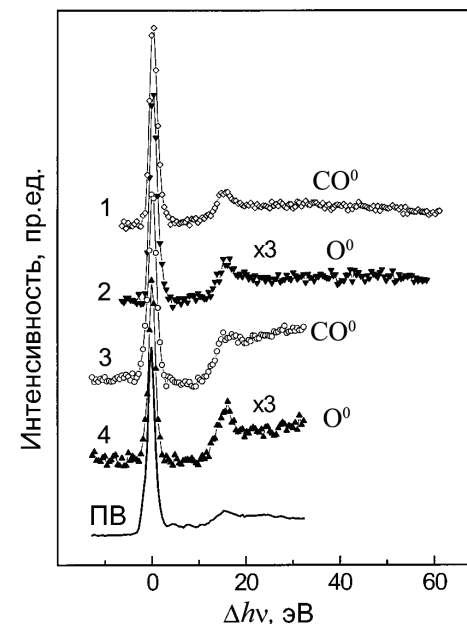


Рисунок 9.4 – Спектры частичного выхода (ПВ) электронов и десорбции нейтралей, полученные при фотовозбуждении в области O1s: 1, 2 – от CO/Cu(111); 3, 4 – от CO/Ru(001). За начало шкалы фотонных энергий выбрано положение π -резонанса

Системы CO/Ru(001) и CO/Cu(111), а также система N_2 /Ru(001), которая будет рассмотрена ниже, были выбраны, поскольку они представляют в широких пределах связи различной силы между адсорбатом и подложкой и при этом имеют подобные электронные состояния. CO и N_2 – изоэлектронные молекулы, главным образом характеризующиеся их различной симметрией (п. 1.7). Переходя от одной системы к другой, электронная природа связи адсорбата с поверхностью подложки изменяется только количественно [233].

Связь в случае CO/Ru(001) довольно сильная и термодесорбция завершается только при 640 К [4], в то время, как в случае N₂/Ru(001) связь слабее (термодесорбция завершается при 120 К), что определяет требования к температуре подложки – ниже 85 К для необратимого формирования адсорбированного образца [327].

Хемисорбционная связь CO/Cu более сильная, чем для N₂/Ru, но намного более слабая, чем для CO/Ru. И для Ru, и Cu подложек фотопоглощение, индикатором которого является спектр фотоэлектронов, происходит главным образом в [O1s]2π-резонансе (рис. 9.3). [O1s]6s-"shape"-резонанс (рис. 1.28) невидим при A_{XY}-поляризации. На его месте наблюдается только весьма слабая особенность, которая в предыдущих экспериментах была отнесена к 2h2e-состоянию, соответствующему, главным образом, [O1s1π]2π² конфигурации. Такая интерпретация была подтверждена вычислениями [327], а также поляризационными измерениями фотопоглощения [328] в газовой фазе.

Дополнительный максимум появляется в ионных спектрах, особенно для фрагментов O⁺ и C⁺ на 36 эВ выше π-резонанса. Эта особенность была отнесена [4] к 3h3e состоянию с π-симметрией: [O1s1π2]2π³. В спектрах фотоэлектронов эта особенность отсутствует из-за её малого сечения возбуждения. Но в спектрах выхода десорбции ионов молекулярных фрагментов она достаточно интенсивна и для Ru, и для Cu подложек (рис. 9.3).

Возбуждения 2h2e и 3h3e являются антисвязывающими как для внутримолекулярной связи, так и для связи молекула-металл, хотя диссоциация внутримолекулярной связи превалирует. Сравнивая абсолютные выходы CO⁺ и O⁺ можно сделать вывод, что десорбция молекулярных ионов имеет исключительно низкую интенсивность. В π-резонансе (то есть при энергии фотонов, где сечение возбуждения максимальное) оба спектра имеют сравнимую интенсивность, в то время как O⁺ имеет значительно большую интенсивность при больших энергиях, где поглощение фотонов по меньшей мере на два порядка слабее. Сравнивая формы спектров молекулярных фрагментов для Ru- и Cu-подложек, мы находим, что многоэлектронные возбуждения слабее выражены для случая более слабой связи CO/Cu. Очевидно, в этом случае исходные и конечные состояния

(образующиеся после распада дырки во внутренних электронных оболочках) имеют меньший наклон диссоциативных термов, и, следовательно, меньшее количество избыточного положительного заряда на CO необходимо для инициации ионной десорбции от Cu. Это лучше всего проявляется в спектрах десорбции C⁺, которые для случая CO/Cu показывают, что десорбция происходит даже при π-резонансном возбуждении, в то время как для случая CO/Ru сигнал пренебрежимо мал ниже 3h3e состояний [4]. Меньшая степень экранирования на Cu вследствие более низкой плотности электронов на Ферми уровне допускает десорбцию C-ионных фрагментов, которые в случае Ru десорбируют только как нейтралы. Далее мы обсудим десорбцию нейтральных фрагментов (рис. 9.4).

Десорбция CO⁰, O⁰ и C⁰ обнаружена и от CO/Ru и от CO/Cu. В π-резонансе интенсивность сигнала CO⁰ больше чем интенсивность сигнала O⁰ в 3,5 раза для Ru, и в 2,8 раза для Cu. Форма этих спектров повторяют форму спектра фотоэлектронов, при этом π-резонанс является наиболее выраженной особенностью, а 2h2e состояния более выражены по сравнению со спектром фотоэлектронов [329]. Относительное усиление незначительно для CO⁰, но большее для фрагментов O⁰. Сравнивая случаи Ru и Cu подложек, мы обнаружили аналогичное поведение, как и в случае ионов. Усиление меньше для Cu, чем для Ru. Это является следствием более сильной связи и более сильного спаривания для переходного металла Ru, который более эффективно гасит разрыв связей по сравнению с благородным металлом Cu. Для Ru, также как для Cu, 3h3e состояния не проявляются в десорбции нейтралей.

9.3. ДЕСОРБЦИЯ, СТИМУЛИРОВАННАЯ ВОЗБУЖДЕНИЕМ K-ОБОЛОЧЕК АЗОТА В МОЛЕКУЛАХ N₂

Спектры выхода фотодесорбции нейтралей с мономолекулярных пленок N₂/Ru(001) представлены на рис. 9.5. Также как для случая CO, было обнаружено, что спектры ФСД нейтралей и ПВ подобны, однако не во всех деталях. π-резонанс – самая интенсивная особенность, а пики ниже 20 эВ, которые преобладают в спектрах ионов (рис. 9.6), отсутствуют [121]. Выше π-резонанса в спектре N⁰ появляются два максимума при 10 и

14 эВ, которые, очевидно, могут быть отнесены к $2h2e$ -валентным возбуждениям. Вычисления Årneberg для изолированной N_2^0 молекулы предсказали ряд $2h2e$ состояний вблизи $N1s^{-1}$ порога, в области от 9,5 до 11,9 эВ, выше π -резонанса, при энергиях 14 эВ, 17 эВ и в диапазоне от 19 до 23 эВ [330].

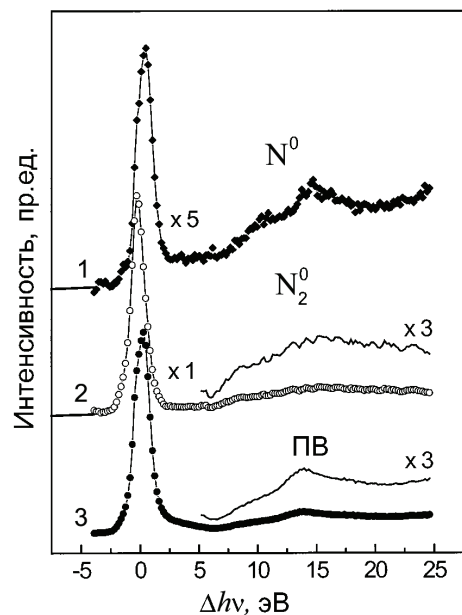


Рисунок 9.5 – Спектры частичного выхода (ПВ) электронов и десорбции нейтралей, полученные от $N_2/Ru(001)$ при фотовозбуждении в области $N1s$. За начало шкалы фотонных энергий выбрано положение π -резонанса (необходимо добавлять 399,5 эВ, чтобы получить абсолютные значения фотонных энергий)

Структура при 14 эВ была обнаружена и в поляризационно-интегрированных [235], и в поляризационно-разрешенных фотоабсорбционных экспериментах [331]. Она имеет π -симметрию [331] и содержит в себе две колебательных прогрессии, разнесенные примерно на 1 эВ, с малыми, но различным величинами колебательных квантов [235].

Компонента с более низкой энергией предварительно была отнесена к $[N1s3\sigma_u]1\pi_g3\sigma$ состоянию, а с более высокой энергией к $[N1s1\pi_u]1\pi_g3\pi$ переходу, что согласуется с расчетами Årneberg ($[N1s1\pi_u]1\pi_g2\pi_u$ [330]). Фотостимулированная десорбция, по-видимому, выявляет переход, при котором максимальна вероятность диссоциации. Небольшой, но явно различимый голубой сдвиг этого пика в спектре N^0 относительно ПВ-спектра (и спектра для N_2^0) может быть объяснен, по крайней мере частично, более высоким выходом фрагментации, полученным для $[N1s1\pi_u]1\pi_g3\pi$ компоненты возбуждения.

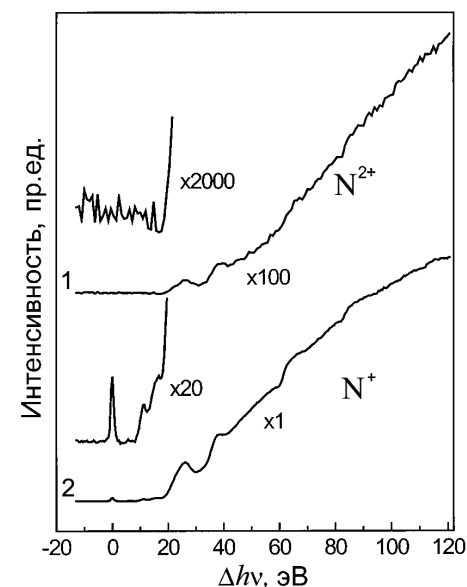


Рисунок 9.6 – Спектры фотостимулированной десорбции N^+ и N_2^+ , полученные от $N_2/Ru(001)$ при фотовозбуждении в области $N1s$. За начало шкалы фотонных энергий выбрано положение π -резонанса

Спектры десорбции N^+ и N_2^+ ионов от $N_2/Ru(001)$ значительно отличаются от ПВ-спектров или спектров выхода десорбции нейтралей (рис. 9.6). Десорбция N_2^+ чрезвычайно слаба и полностью отсутствует в π -резонансе. π -Резонанс и два $2h2e$ состояния чрезвычайно слабо прояв-

ляются в спектрах в N^+ и становятся различимыми только после значительного увеличения в этой области (рис. 9.6). Десорбция N_2^+ отсутствует в этом диапазоне. Сильное увеличение N^+ и N_2^+ фотостимулированной десорбции начинается при 20 эВ с широкими максимумами вокруг 26 и 38 эВ, и ступенями на 460 и 481 эВ (в абсолютных фотонных энергиях). Эти ступени появляются вследствие возбуждения 3р уровней Ru, спаривание которых с адсорбированными N_2 будет обсуждено ниже.

Сравнивая данные для N_2 и CO, сильное увеличение выхода десорбции ионов вокруг 20 эВ можно объяснить как начало формирования 3h-состояний, либо "shake-up" (максимумы), либо "shake-off" (увеличивающийся фон). К сожалению, до настоящего времени соответствующие расчеты не проведены. Предложенная интерпретация ступеней в спектрах означает, что пороги образования 3h конфигурации более низкие в N_2 , чем в CO. Это представляется разумным, поскольку 2h2e конфигурации также появляется при значительно более низких энергиях, чем в CO.

На спектрах выхода нейтралей с $N_2/Ru(001)$ (рис. 9.5) видно, что форма спектров в области π -резонанса различна для различных частиц. Эти различия были изучены при более высоком спектральном разрешении. На рис. 9.7 представлен ПВ-спектр и спектры десорбции N^+ , N^0 и N_2^0 , полученные от $N_2/Ru(001)$ в области π -резонанса при возбуждении пучком фотонов с полушириной 150 мэВ [120]. Спектры состоят из двух компонент, которые отстоят энергетически на 0,7 эВ друг от друга. Для случая $N_2/Ni(100)$ подобные бимодальные кривые фотопоглощения были получены и объяснены различными резонансными энергиями для внешнего (ориентированного к вакууму) и внутреннего (близкого к подложке) атомов азота, то есть вырождение двух $[N1s]\pi^*$ состояний снимается нарушением симметрии, вызываемым хемосорбцией [4, 233, 332].

ПВ-спектры подтверждают данные, предварительно полученные для $N_2/Ru(001)$ методом электронной спектроскопии [288]. Возбуждения различных N атомов адсорбированной молекулы приводят к различному поведению кривых затухания, и их тщательный анализ позволяет выделить две компоненты, дающие вклад в π -резонансный максимум как для Ru [333], так и для Ni [332]. При этом компонента с более высокой энергией

возбуждения принадлежит внутренним N-атомам [332, 333]. Оказалось, что бимодальное поведение демонстрирует не только фотопоглощение, но также и спектры фотостимулированной десорбции, и что соотношение спектральных компонент при возбуждении внешнего или внутреннего атомов N различно в спектрах десорбции различных продуктов реакции.

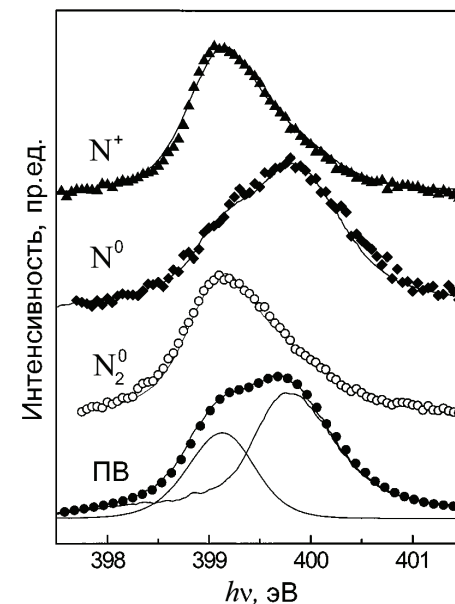


Рисунок 9.7. Спектры парциального выхода (ПВ) электронов и десорбции N^+ , N^0 и N_2^0 , полученные от $N_2/Ru(001)$ при фотовозбуждении в области π -резонанса

Даже грубый анализ спектров показывает, что возбуждения внешнего N-атома стимулирует главным образом десорбцию N_2^0 и N^+ (напомним, десорбция этих фрагментов чрезвычайно малоэффективна при возбуждении в π -резонанс, см. выше), в то время как N^0 атомы десорбируют преимущественно при возбуждении внутреннего N-атома.

Для количественного анализа было использовано разложение ПВ-сигнала, выполненное Келлером, на компоненты, соответствующие возбуждению внешнего и внутреннего атомов, которое было проделано

методом атом-селективной фотоэлектронной спектроскопии [333]. После 5% корректировки, которая учла различие в углах раскрытия используемых детекторов в этих экспериментах, данные Келлера хорошо воспроизводят полученные ПВ-спектры, (рис. 9.7). Затем была проведена подгонка спектров линейными комбинациями из этих двух компонентов. Наилучшие результаты были получены 78 ± 2 % внешней компоненты для N^+ , 77 ± 3 % внешней компоненты для N_2^0 и 65 ± 4 % внутренней компоненты для N^0 . Чтобы объяснить увеличение N^0 вследствие наличия переходов, связанных с состояниями, индуцированными наличием металлической подложки, был добавлен малый фоновый сигнал, линейно увеличивающийся с фотонной энергией. Значения подгоночных параметров были получены из экспериментально определенного соотношения двух компонент. Если нормализовать их амплитуды, разделив их на соответствующие сечения возбуждения, чтобы получить результаты из расчета "на один фотон", то полученные величины изменятся на 84 %, 83 % и 56 %, соответственно. Таким образом, фотодесорбция атомарных ионов и нейтральных молекул происходит главным образом вследствие возбуждения внешнего N-атома. Фрагментация же молекулы усиливается если внутренний N-атом возбуждается в π -резонанс.

Объяснение такого селективного по положению атомов выхода десорбции различных молекулярных фрагментов может быть дано на основе модели [233], учитывающей взаимодействием двух атомов азота и ближайшего атома металла, образующих систему трех π -орбиталей (см. рис. 1.29). Орбиталь, имеющая наибольшую электронную энергию связи, является связывающей по отношению ко всем трем участвующим в ней атомам. Она главным образом образуется из $1\pi_u$ молекулярной орбитали изолированной молекулы N_2 с малым, но существенным вкладом от d -состояний металла. Вторая π -орбиталь является несвязывающей (non-bonding), она носит главным образом металлический характер. Самая высокая π -орбиталь является антисвязывающей как для адсорбата в целом, так и для внутримолекулярной связи. Она строится из π^* молекулярной орбитали азота с добавкой d - и p -состояний металла. Она не заполнена как в случае $N_2/Ni(100)$, так и в нашем случае. Она выполняет роль экрани-

рующей орбитали в ходе рождения дырки в электронных оболочках атомного остатка. Что касается σ -орбиталей, то они поляризованы таким образом, чтобы минимизировать отталкивание с sp -состояниями металла [233]. В рассматриваемом случае не может быть вклада от процесса сверхбыстрого разрыва межатомной связи, как для внутримолекулярной связи, так и для связи N_2 -металл, потому что 1) π -резонанс является связывающим молекулярным состоянием, и 2) разность в потенциальной энергии для конфигураций $Ru-NN^*$ и для $Ru-N^*N$ по порядку величины равна энергии хемосорбции $Ru-NO$ (эта система имеет эквивалентную электронную конфигурацию атомных остатков и молекулярных орбиталей, как и $Ru-NN^*$), которая не превышает 1,6 эВ [4]. Учитывая большую массу NO , возможные градиенты потенциала слишком малы, чтобы вызвать разрыв связи в течение времени жизни $N1s$ состояния. В то же время финальные состояния, образующиеся в результате электронных каскадов, вызванных распадом дырки во внутренних электронных оболочках атомного остатка, сильно отличаются для возбуждений внешнего и внутреннего $N1s$ состояния. $N1s$ -дырки во внутреннем атоме молекулы азота главным образом распадаются в финальные состояния с $[1\pi 2]$, и $[1\pi 4\sigma]$ двойными дыркам (мы используем $C_{\infty v}$ номенклатуру молекулярных орбиталей, подчеркивая отсутствие гомоядерной симметрии). Для внешних возбуждений $[5\sigma^2]$, $[4\sigma^2]$ и $[4\sigma 2\pi]$ дырочные конфигурации доминируют. Необходимо рассмотреть полную релаксацию конечных состояний после распада ядра для шкалы времени фотостимулированной десорбции, то есть $2h2e$ состояний, с верхней π -экранирующей орбиталью.

1π -орбиталь является связывающей молекулярной орбиталью. Двухдырочное состояние в ней эффективно диссоциирует азотную молекулу, в особенности, если рассмотреть дополнительный перенос заряда в энергетически более высокую антисвязывающую π -орбиталь. Это объясняет большой N^0 сигнал для селективного возбуждения внутреннего атома N, в то время как большинство распадающихся состояний при внешнем возбуждении оставляет внутримолекулярную связь неповрежденной. Чрезвычайно малый выход десорбции N^+ безусловно является следствием побочных каналов распада, возможно связанных с Оже "shake-up" процес-

сами (исходя из сопоставления с результатами по десорбции O^+ для CO/Ru [334]), и которые не могут быть легко отслежены назад на породившие их основные каналы распада. 4σ и 5σ дырки, которые определяют распадающиеся состояния при возбуждении внешнего атома, ослабляют межмолекулярную связь меньше, чем 1π -дырки, доминирующие при возбуждении внутреннего атома. Для связи подложка-адсорбат эти σ -орбитали являются главным образом отталкивательными. Их ионизация не должна вообще ослаблять связь металл-адсорбат. Её сила однако уменьшается при переносе экранирующего заряда на антисвязывающую верхнюю π -орбиталь, и возможно также происходит усиление 1π связи из-за наличия положительного заряда в σ -состояниях. Такой "голубой" сдвиг энергии связи всех связывающих π -орбиталей уменьшает их спаривание с состояниями металла и ослабляет связь адсорбата с подложкой.

Таким образом, для молекулярной пленки азота, адсорбированной на металлической подложке рутения, экспериментально обнаружена селективность процессов разрыва внутримолекулярной связи или связи металл-молекула в случае десорбции, стимулированной созданием дырки в K -оболочке азота (переход $N1s \rightarrow 2p\pi^*$). Возбуждение атома, расположенного ближе к подложке, стимулирует десорбцию нейтрального атома азота, а возбуждение атома, расположенного дальше от металлической подложки, стимулирует десорбцию нейтральной молекулы азота.

9.4. ДЕСОРБЦИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ АТОМОВ ВОДОРОДА ИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК H_2O И NH_3 ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ K -ОБОЛОЧЕК

Сверхбыстрая фотодиссоциация и фотодесорбция, то есть разрыв связи, который происходит в течение времени жизни возбужденного состояния, постоянно привлекают интерес исследователей с тех пор, как это явление было экспериментально обнаружено при возбуждении $[Br3d]4p\sigma^*$ состояний HBr [335]. Хотя процесс сверхбыстрой диссоциации также был обнаружен и в не-водородосодержащих веществах, например, для O_2 и N_2 [336], гидриды галогенов [337], аммиак [228] и бензол [4] являются основ-

ными объектами для исследований этого явления. Для этих молекул существуют антисвязывающие орбитали $[ядро]\sigma^*$, которые эффективно стимулируют диссоциацию, разрывая связь атома H с молекулой. Для галогеноводородов [339], воды и аммиака [240] эти $[ядро]\sigma^*$ -состояния проявляются в спектрах фотопоглощения или в спектрах потерь энергии электронов как широкие, но интенсивные максимумы без малейших следов колебательной структуры. В спектрах выхода фотоэлектронов галогеноводородов сверхбыстрая диссоциация проявляется появлением атомных линий [235, 237].

Для $N1s/O1s$ возбуждений воды и аммиака ситуация менее понятна. Согласно различным теоретическим расчетам [226] нижайшие возбужденные состояния имеют смешанный антисвязывающий σ^* и ридберговский характер. В частности для воды σ^* -вклад превалирует. Сверхбыстрая диссоциация на H_2N^* и H ; и HO^* и H возможна для $[N1s]4a_1$ и $[O1s]4a_1$ возбуждений аммиака и воды, соответственно.

В исследовании фотоионизации с высоким разрешением изолированных молекул воды вывод о существовании фрагментации в нейтральные H атомы при $[O1s]4a_1$ возбуждении был сделан на основе анализа результатов измерений методом совпадений выхода ионов различных масс [340]. При этом было показано, что количество ионов водорода, которое было обнаружено при возбуждении в $[O1s]4a_1$ -резонанс, было слишком мало, чтобы объяснить все возможные каналы распада, приводящие к появлению изолированных атомов H , либо заряженных, либо нейтральных, и что недостающая часть должна была быть испущена в виде нейтральных атомов водорода.

В других экспериментах [341–344] аналогичные косвенные заключения о возможности сверхбыстрой диссоциации водородной связи были сделаны для объяснения усиления выхода протонов при возбуждении K -оболочек атомов. Прямое заключение о существовании и ветвлении релаксационных каналов, завершающихся десорбцией нейтральных атомов водорода, может быть сделано только в результате проведения прямых измерений ФСД-спектров нейтралей.

Такие эксперименты были впервые проведены в работе [122] с использованием криогенного квадрупольного масс-спектрометрического детектора (рис. 2.20). Были зарегистрированы спектры фотостимулированной десорбции нейтральных молекулярных фрагментов NH_3^0 , NH_2^0 , NH^0 , H_2O^0 , OH^0 , H_2^0 и H^0 при фотовозбуждении многослойных (10 слоев) конденсированных на монокристаллической подложке Ru(001) молекулярных пленок H_2O и NH_3 в область O1s и N1s переходов в *K*-оболочках кислорода и азота. Спектры более тяжелых фрагментов использовались для калибровки спектров более легких фрагментов и учета вторичных процессов диссоциации тяжелых молекулярных фрагментов под действием электронного пучка в ионизаторе.

Одновременно измерялись ПВ-спектры фотоэлектронов. Выход ионов измерялся тем же детектором, при этом все части ионизатора заземлялись, а на квадрупольный масс-анализатор подавался отрицательный потенциал -20 В. Спектры фотодесорбции и ПВ-спектры фотоэлектронов представлены на рис. 9.8–9.9 для A_Z и A_{XY} поляризаций [122]. Давление в экспериментальной камере во время измерений было не хуже $2 \cdot 10^{-11}$ мбар. Форма ПВ-спектров и спектров выхода H^+ хорошо воспроизводит аналогичные спектры, измеренные в работе [300], в том числе объемно-поверхностное расщепление [N1s]4a₁-пики (400,7/400,8 эВ для поверхностной компоненты и 401,2 эВ – для объемной).

Хорошо различимо усиление выхода H^+ при возбуждении поверхностных [N1s]4a₁ возбуждений, в отличие от, скажем, ПВ-спектров фотоэлектронов, который также проявляет дублетную (поверхность-объем) структуру (рис. 9.8(a)). С другой стороны, выход нейтралей H^0 , H_2^0 и NH_3^0 не усиливается при возбуждении [N1s]4a₁ состояний поверхностных молекул. Спектры выхода нейтралей H^0 , H_2^0 и NH_3^0 повторяют ПВ-спектр (который, как показано выше, представляет собой спектр фотопоглощения) в области объемных возбуждений и даже ослаблены в области поверхностных возбуждений (вставки к рис. 9.8).

Спектры десорбции ионов и нейтралей для случая конденсированных пленок H_2O при фотовозбуждении в область O1s состояний атома кислорода демонстрируют аналогичное поведение (рис. 9.9).

Также как и для NH_3 , наблюдается сильное усиление выхода H^+ для тех возбуждений, которые могли бы инициировать сверхбыструю диссоциацию, [O1s]4a₁ для A_Z и [O1s]2b₂ для A_{XY} поляризации.

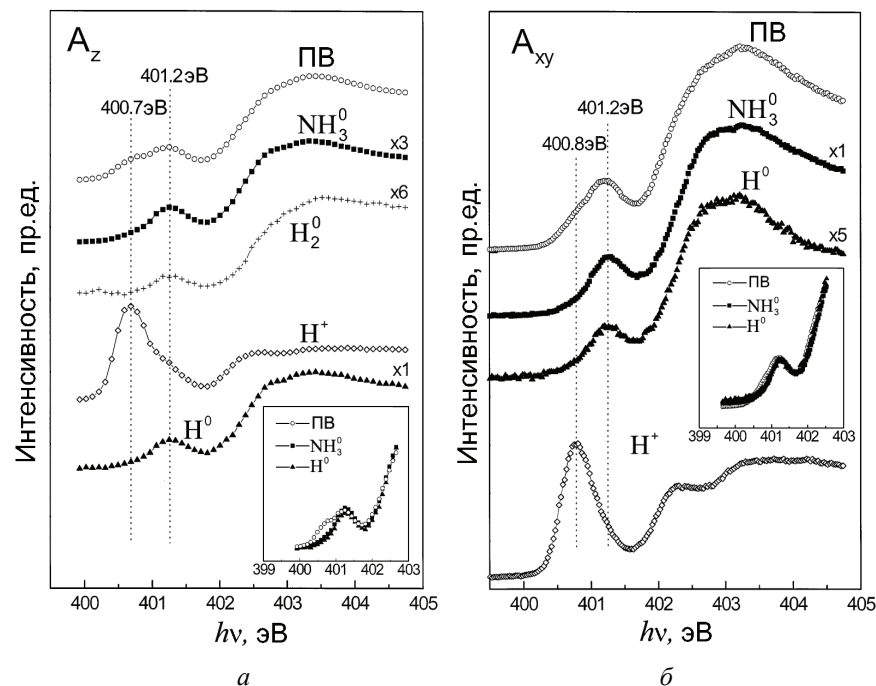


Рисунок 9.8 – Спектры фотодесорбции ионов и нейтралей от криокристаллической пленки NH_3 на поверхности Ru(001) при N1s возбуждении для: *a* – A_Z поляризации, *б* – A_{XY} поляризации

Но существенного увеличения выхода десорбции H^0 в диапазоне энергий, где происходит значительный рост выхода протонов, не наблюдается в данном случае также. Только на "голубом" краю компоненты, соответствующей возбуждению молекул, находящихся в объеме пленки (но не для молекул на поверхности пленки), наблюдается некоторое усиление выхода атомов водорода. Для монослойных и двухслойных пленок слабый сигнал выхода H^0 повторяет форму ПВ-спектра.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют противоположную тенденцию по сравнению с данными, полученными от изолированных молекул в газовой фазе [239].

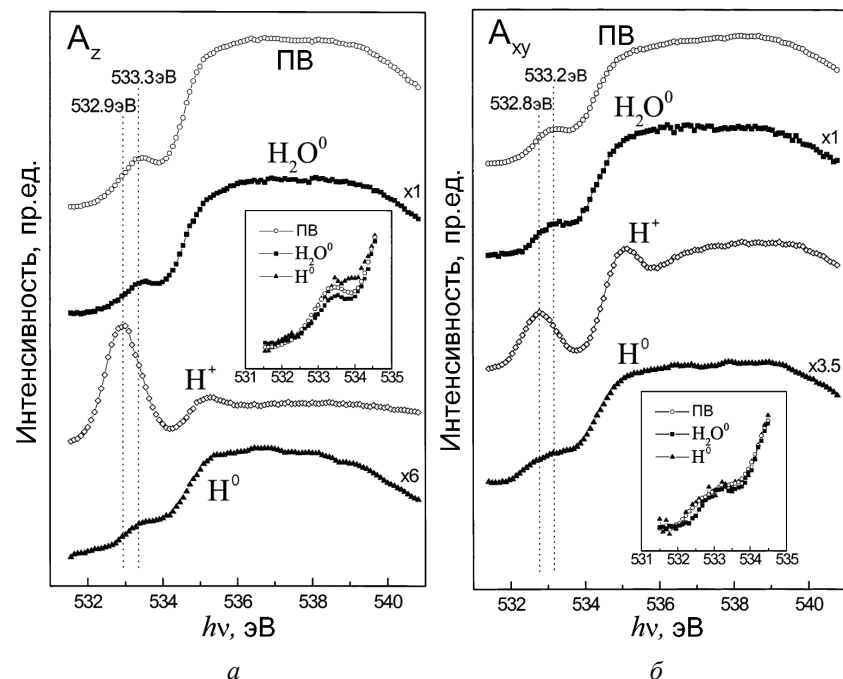


Рисунок 9.9 – Спектры фотодесорбции ионов и нейтралей от кристаллической пленки H_2O на поверхности $\text{Ru}(001)$ при $\text{O}1s$ возбуждении для: a – A_z поляризации, b – для A_{xy} поляризации

Для изолированных молекул процессы сверхбыстрой диссоциации уменьшают выход H^+ , но увеличивают выход H^0 , в то время как для конденсированных пленок выход H^+ усиливается, а роста H^0 не наблюдается. Мы объясняем это различие в процессах диссоциации молекул в газовой фазе и в конденсированной пленке матричным эффектом, который заключается в исходной поляризации молекулярной орбитали на поверхности пленки и снижении барьера к делокализации резонансного электрона в матрицу [346].

После распада дырки в K -оболочке атом водорода ещё достаточно близок к матрице, чтобы произошел эффективный перенос заряда, и образовался ион H^+ . Такая исходная поляризация атомов водорода, которые затем покидают поверхность пленки, должна даже усиливать фотостимулированную десорбцию ионов H^+ . Главный канал молекулярной диссоциации в газовой фазе – сверхбыстрая диссоциация и испускание нейтральных атомов водорода – подавлен в случае конденсированной фазы. Дальнейшие исследования подтвердили, в том числе и этот вывод [347–350].

Альтернативное объяснение наблюдаемой антикорреляции в поведении десорбции нейтралей в газовой и твердой фазах за счет радикального отличия в угловых распределениях выхода ионов и нейтралей маловероятно, так как сужение углового распределения десорбирующих частиц при ионизации требует значительного их ускорения в момент ионизации. Механизма такого ускорения не существует, и эксперименты [223] не выявили ускорения десорбирующих ионов, напротив, скорость ионов водорода, десорбирувавших при $[\text{O}1s]4a_1$ и $[\text{N}1s]4a_1$ возбуждении, несколько ниже, чем при возбуждении в главный пик фотопоглощения.

Таким образом, исследование выхода десорбции нейтральных фрагментов молекул воды и аммиака, адсорбированных на монокристаллической подложке рутения, показали, что в отличие от случая свободных молекул H_2O и NH_3 в системе металл–адсорбат не реализуется механизм сверхбыстрой диссоциации молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ogurtsov A. N. Advances in spectroscopy of subthreshold inelastic radiation-induced processes in cryocrystals / A. N. Ogurtsov // Spectroscopy of emerging materials / Ed. by E. C. Faulques [et al.]. – Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2004. – P. 45–56. – ISBN 9781402023958.
2. Physics of cryocrystals / Ed. by V. G. Manzhelii, Yu. A. Freiman. – New York : AIP Press, 1997. – 691 p. – ISBN 9781563965371.
3. Ratner A. M. Free atoms and the simplest atomic crystals / A. M. Ratner // Phys. Rep. – 1996. – V. 269, № 4-5. – P. 197–332.
4. Feulner P. Electronically stimulated desorption of neutrals and ions from adsorbed and condensed layers / P. Feulner, D. Menzel // Laser spectroscopy and photochemistry on metal surfaces / Ed. by W. Ho, H. L. Dai. – London : World Scientific. – 1995. – P. 627–684. – ISBN 9789810229986.
5. Fugol I. Ya. Free and self-trapped excitons in cryocrystals: Kinetics and relaxation processes / I. Ya. Fugol // Advances in Physics – 1988. – V. 37, № 1. – P. 1–35.
6. Zimmerer G. Creation, motion and decay of excitons in rare-gas solids / G. Zimmerer // Proceedings of the Enrico Fermi Summer School, on Excited State Spectroscopy in Solids, XCVI Corso / Ed. by U. M. Grassano, N. Terzi. – Bologna, 1987. – P. 37–110.
7. Schwentner N. Electronic excitations in condensed rare gases / N. Schwentner, E.-E. Koch, J. Jortner // Springer Tracts in Modern Physics V. 107. – Berlin : Springer-Verlag, 1985. – 239 p. ISBN 9783540153825.
8. Криокристаллы / Под ред. академиков АН УССР Б. И. Веркина и А. Ф. Прихотько. – К. : Наукова Думка, 1983. – 526 с.

9. Rare gas solids / Ed. by M. L. Klein, J. A. Venables. – London : Academic Press, 1977. – 1229 p. – ISBN 9780124135017.
10. Song K. S. Self-trapped excitons / K. S. Song, R.T. Williams. – Berlin : Springer-Verlag, 1996. – 404 p. – ISBN 9783540604464.
11. Itoh N. Materials modification by electronic excitation / N. Itoh, M. Stoneham. – Cambridge : University Press, 2000. – 536 p. – ISBN 9780521554985.
12. Elango M. A. Elementary inelastic radiation-induced processes / M. A. Elango. – New York : AIP, 1991. – 148 p. – ISBN 088318799X.
13. Остапенко Н. И. Спектроскопия дефектов в молекулярных кристаллах / Н. И. Остапенко, В. И. Сугаков, М. Т. Шпак. – К. : Наукова Думка, 1988. – 184 с.
14. Encyclopedic dictionary of condensed matter physics / Ed by C. P. Poole – London : Academic Press, 2004. – 1636 p. – ISBN 97801256146.
15. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения : в 2 ч. / А. Вест. – М. : Мир, 1988. – Ч. 1. – 558 с. – Ч. 2. – 336 с.
16. Schmalzried H. Chemical kinetics of solids / H. Schmalzried. – Weinheim : VCH Verlag, 1995. – 433 p. – ISBN 9783527290949.
17. Создание дефектов в твердых телах при распаде электронных возбуждений / [М. И. Клиnger, Ч. Б. Лущик, Т. В. Машовец и др.] // УФН. – 1985. – Т. 147, № 3. – С. 523–558.
18. Radiation effects in solids / Ed. by K. E. Sickafus [et al.]. – Dordrecht : Springer, 2007. – 592 p. – ISBN 9781402052934.
19. Lenzner M. Femtosecond laser-induced damage of dielectrics / M. Lenzner // Int. J. Mod. Phys. B. – 1999. – V. 13, № 13. – P. 1559–1578.
20. Holmes-Siedle A. Handbook of radiation effects / A. Holmes-Siedle, L. Adams. – Oxford : University Press, 2002. – 642 p. – ISBN 9780198507338.
21. Claeys C. Radiation effects in advanced semiconductor materials and devices / C. Claeys, E. Simoen. – Berlin : Springer, 2002. – 424 p. – ISBN 9783540433934.

22. Banhart F. Irradiation effects in carbon nanostructures / F. Banhart // *Rep. Prog. Phys.* – 1999. – V. 62, № 8. – P. 1181–1221.
23. Emergence of valence band structure in rare-gas clusters / D. Rolles, H. Zhang, Z. D. Pešić [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – V. 468, № 4. – P. 148–152.
24. Itoh N. Bond scission induced by electronic excitation in solids: a tool for nanomanipulation / N. Itoh // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* – 1997. – V. 122, № 3. – P. 405–409.
25. Kelly R. On the mechanisms of target modification by ion beams and laser pulses / R. Kelly, A. Miotello // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* – 1997. – V. 122, № 3. – P. 374–400.
26. Ivanov L. I. Radiation physics of metals and its applications / L. I. Ivanov, Yu. M. Platov – Cambridge : International Science Publishing, 2004. – 365 p. – ISBN 978-189-832-683-0.
27. Eremenko V. V. Stimulated emission and relaxation processes in molecular crystals / V. V. Eremenko, L. A. Ogurtsova // *Phys. Rep.* – 1988. – V. 166, № 6. – P. 353–396.
28. Nano-scale modification of ionic surfaces induced by electronic transitions / [M. Szymonski, J. Kolodziej, B. Such et al.] // *Prog. Surf. Sci.* – 2001. – V. 67, № 1-8. – P. 123–138.
29. Charged particle & photon interactions with matter – chemical, physico-chemical, and biological consequences with applications / Ed. by A. Mozurder, Y. Hatano. – New York : Marcel Dekker, 2004. – 852 p. – ISBN 9780824746230.
30. Control of chemical reactions by core excitations / [K. Tanaka, E. O. Sako, E. Ikenaga et al.] // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 2001. – V. 119, № 2. – P. 255–266.
31. Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах / Под ред. В. М. Аграновича и Р. М. Хохштрассера. – М. : Наука, 1987. – 493 с.
32. Агранович В. М. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах / В. М. Агранович, М. Д. Галанин. – М. : Наука, 1978. – 383 с.
33. Экситоны / Под ред. Э. И. Рашба, М. Д. Стердж. – М. : Наука, 1985. – 616 с.
34. Balluffi R. W. Kinetics of materials / R. W. Balluffi, S. M. Allen, W. C. Carter. – Hoboken : Wiley, 2005. – 645 p. – ISBN 9780471246893.
35. Подпороговые радиационные эффекты в полупроводниках / [М. С. Юнусов, С. Н. Абдурахманова, М. А. Зайковская и др.]. – Ташкент : Фан, 1989. – 224 с. – ISBN 5-648-00075-8.
36. Valkealahti S. Energy deposition of keV electrons in light elements / S. Valkealahti, J. Schou, R. M. Nieminen // *J. Appl. Phys.* – 1989. – V. 65, № 6. – P. 2258–2266.
37. Grosjean D. E. Effects of weak external electric field on photon and particle emission from ion bombarded solid argon / D. E. Grosjean, R. A. Baragiola, W. L. Brown // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – V. 74, № 8. – P. 1474–1477.
38. Simmons R.O. Defects in noble gas crystals // *Materials Chemistry and Physics.* – 1997. – V. 50, № 2. – P. 124–132.
39. Лущик Ч. Б. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / Ч. Б. Лущик, А. Ч. Лущик. – М. : Наука, 1989. – 264 с. – ISBN 5-02-014026-0.
40. Kusmartsev F. V. Self-trapping of excitons and lattice defect production in solid rare gases / F. V. Kusmartsev, E. I. Rashba // *Czech. J. Phys. B.* – 1982. – V. 32, № 1. – P. 54–57.
41. Itoh N. Formation of interstitial-vacancy pairs by electronic excitation in pure ionic crystals / N. Itoh, K. Tanimura // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1990. – V. 51, № 7. – P. 717–735.
42. Fu C. Lattice defect creation induced by exciton self-trapping in solid Ne / C. Fu, K. S. Song // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1997. – V. 9, № 10. – P. 9785–9797.

43. Ramsier R. D. Electron-stimulated desorption: Principles and applications / R. D. Ramsier, J. T. Yates // *Surf. Sci. Rep.* – 1991. – V. 12, № 6. – P.243–378.
44. Johnson R. E. Sputtering of inorganic insulators / R. E. Johnson, J. Schou // *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Phys. Medd.* – 1993. – V. 43, № 1. – P. 403–493.
45. Surface analysis: The principal techniques / Ed. J. Vickerman, I. Gilmore. – Chichester : Wiley, 2009. – 666 p. – ISBN 9780470017630.
46. Васильев А. Н. Введение в спектроскопию твердого тела / А. Н. Васильев, В. В. Михайлин. – М. : Изд. МГУ, 1987. – 192 с.
47. Kirsh Y. Kinetic analysis of thermoluminescence / Y. Kirsh // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1992. – V. 129, № 1. – P. 15–48.
48. Casalboni M. Application of synchrotron radiation in defect and color center research / M. Casalboni, U. M. Grassano // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1990. – V. 51, № 7. – P. 805–819.
49. Ozawa L. Cathodoluminescence and photoluminescence: Theories and practical applications / L. Ozawa // London : CRC Press, 2007. – 168 p. – ISBN 9781420052701.
50. Prince K. C. Photoelectron spectroscopy of solids and surfaces: Synchrotron radiation techniques and applications / K. C. Prince. – London : World Scientific, 1997. – 303 p. – ISBN 9789810221645.
51. Horowitz Y. S. Computerized glow curve deconvolution: Application to thermoluminescence Dosimetry / Y. S. Horowitz, D. Yossian // *Rad. Prot. Dosimetry.* – 1995. – V. 60, № 1. – P. 1–114.
52. Перес-Бендито Д. Кинетические методы в аналитической химии / Д. Перес-Бендито, М. Сильва. – М. : Мир, 1991. – 395 с. – ISBN 5-03-002109-4.
53. Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа / К. Б. Яцимирский. – М. : Химия, 1967. – 226 с.

54. Chmielewski A. G. Radiation technologies: past, present and future / A. G. Chmielewski, M. Haji-Saeid // *Radiat. Phys. Chem.* – 2004. – V. 71, № 1. – P. 16–20.
55. Bailey J. E. Biochemical engineering fundamentals / James E. Bailey, David F. Ollis. – New York : McGraw-Hill, 1986. – 928 p. – ISBN 9780070032125.
56. Cenian F. Ballistic energy transfer in dielectric Ar crystals / F. Cenian, H. Gabriel // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2001. – V. 13, № 19. – P. 4323–4339.
57. Benetis N. P. Inertial rotation and matrix interaction effects on the EPR spectra of methyl radicals isolated in ‘inert’ cryogenic matrices / N. P. Benetis, Y. Dmitriev // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – V. 21, № 10. – P. 103201.
58. Thermally stimulated luminescence and conductivity of doped Ar solids / [A. Schrimpf, C. Boekstiegel, H.-J. Stöckmann et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1996. – V. 8, № 20. P. 3677–3689.
59. Local MP2 periodic study of rare-gas crystals / M. Halo, S. Casassa, L. Maschio, C. Pisani // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – V. 467, № 4. – P. 294–298.
60. Maier G. Solid xenon: a medium for unusual photoreactions / G. Maier, C. Lautz // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1999. – V. 38, №13. – P. 2038–2041.
61. Apkarian V. A. Molecular photodynamics in rare gas solids / V. A. Apkarian, N. Schwentner // *Chem. Rev.* – 1999. – V. 99, № 6. – P. 1481–1514.
62. Haas Y. Reactions in rare gas matrices – matrix and site effects / Y. Haas, U. Samuni // *Prog. React. Kinetics.* – 1998. – V. 23, № 1. – P. 211–280.
63. Analysis and control of ultrafast photoinduced reactions / Ed. By O. Kühn, L. Wöste. – Berlin : Springer, 2007. – 841 p. – ISBN 9783540680376.
64. Экситоны в кристаллах аргона / И. Я. Фуголь, Е. В. Савченко, Ю. И. Рыбалко, А. Н. Огурцов // *ФНТ.* – 1986. – Т. 12, № 7. – С. 773–776.

65. Bernstorff S. Experimental determination of band gaps in rare gas solids / S. Bernstorff, V. Saile // *Opt. Commun.* – 1986. – V. 58, № 3. – P. 181–186.
66. Zimmerer G. Hot photo-carriers, excitons, desorption, and surface diffusion in rare gas solids / G. Zimmerer // *J. Low Temp. Phys.* – 1998. – V. 111, № 3. – P. 629–644.
67. Vacuum ultraviolet spectroscopy of excitons in solid krypton / V. Kisand, M. Kirm, S. Vielhauer, G. Zimmerer // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2002. – V. 14, № 22. – P. 5529–5538.
68. Kinetic energy and vibrational state population distribution of Ar₂* dimers desorbed from MeV ion-excited solid argon films / [C. T. Reimann, W. L. Brown, D. E. Grosjean et al.] // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* – 1991. – V. 58, № 3. – P. 404–410.
69. Free-exciton luminescence of solid xenon and solid krypton / [D. Varding, J. Becker, L. Frankenstein et al.] // *Low. Temp. Phys.* – 1993. – V. 19, № 5. – P. 427–437.
70. Romberg R. Photochemie von Kondensaten und Chemisorbaten nach Innerschalen-Anregung : Dis. Dokt. Naturwissenschaften / R. Romberg. – München : Technische Universität, 2001. – 190 p.
71. Varding D. Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen dynamischer Eigenschaften freier Exzitonen in den festen Edelgasen Krypton und Xenon : Dis. Dokt. Naturwissenschaften / D. Varding. – Hamburg : DESY, 1994. – 148 p.
72. Runne M. Dynamik angeregter Edelgasatome auf der Oberfläche Edelgas-dotierter Edelgasfestkörper: Dis. Dokt. Naturwissenschaften / M. Runne. – Hamburg : DESY, 1997. – 150 p.
73. Steeg B. Erzeugung sekundärer Exzitonen in festem Xenon untersucht mit Hilfe der Lumineszenzspektroskopie : Dis. Dokt. Naturwissenschaften / B. Steeg. – Hamburg : DESY, 1999. – 141 p.
74. Vielhauer S. Innerschalenanregungen und sekundäre Exzitonen in Edelgas-festkörpern : Dis. Dokt. Naturwissenschaften / S. Vielhauer. – Hamburg : DESY, 2003. – 136 p.

75. Balzer R. Determination of the structure of the self-interstitial atom in solid argon from diffuse x-ray scattering / R. Balzer, O. Kroggel, H. Spalt // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1980. – V. 13, № 34. – P. 6349–6359.
76. Рыбалко Ю. И. Локальная перестройка решетки неона при 10,5 К индуцированная примесью / Ю. И. Рыбалко, Е. В. Савченко, И. Я. Фуголь // *ФНТ.* – 1985. – Т. 11, № 6. – С. 637–642.
77. Direct detection of neutral atoms photodesorbed from monolayers and multilayers of rare gases on a metal surface by excitonic and ionic primary processes / P. Feulner, T. Müller, A. Puschmann, D. Menzel // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 59, № 7. – P. 791–794.
78. Schou S. Sputtering of frozen gases / S. Schou // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* – 1987. – V. 27, № 1. – P. 188–200.
79. Stored energy release of solid argon after reactor irradiation at 4.6 K / [G. Wehr, K. Böning, J. Kalus et al.] // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1971. – V. 4, № 3. – P. 324–330.
80. Fine structure of the luminescence of solid Ne and its relation to exciton trapping and desorption induced by excitonic excitation / W. Laasch, H. Hagedorn, T. Kloiber, G. Zimmerer // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 1990. – V. 158, № 2. – P. 753–767.
81. Runne M. Excitonic excitations and desorption from rare-gas solids / M. Runne, G. Zimmerer // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* – 1995. – V. 101, № 1. – P. 156–168.
82. Zimmerer G. Status report on luminescence investigations with synchrotron radiation at HASYLAB / G. Zimmerer // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A.* – 1991, V. 308, № 1. – P. 178–186.
83. Sputtering of solid argon by keV electrons / O. Ellegaard, R. Pedrys, J. Schou [et al.] // *Appl. Phys. A.* – 1988. – V. 46, № 4. – P. 305–312.
84. Hudel E. Electronically stimulated desorption of neutral atoms from Ar films on Ru(001): Desorption mechanisms and energy-transfer processes derived from distributions of kinetic energy / E. Hudel, E. Steinacker, P. Feulner // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 44, № 16. – P. 8972–8982.

85. Dimer desorption from solid argon films electronically excited by MeV He ions / C. T. Reimann, W. L. Brown, D. E. Grosjean, M. J. Nowakowski // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45, № 1. – P.43–55.
86. Подпороговое дефектообразование в твердом Хе / О.Н. Григорашенко, А.Н. Огурцов, Е.В. Савченко, И.Я. Фуголь // *Вопросы атомной науки и техники.* – 1991. – № 3(57). – С. 7–12.
87. Дефектообразование, стимулированное локализацией возбуждения в атомарных кристаллах / И. Я. Фуголь, А. Н. Огурцов, О. Н. Григорашенко, Е. В. Савченко // *ЖПС.* – 1991. – Т. 55, № 5. – С. 757–762.
88. Образование дефектов в кристаллах Хе, стимулированное автолокализацией экситонов в квазимолекулярные состояния / И. Я. Фуголь, А.Н. Огурцов, О. Н. Григорашенко, Е. В. Савченко // *ФНТ.* – 1992. – Т. 18, № 1. – С. 44–50.
89. Defect formation by excited-state mechanisms in rare gas solids / I. Ya. Fugol, O. N. Grigorashchenko, A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko // *J. Luminesc.* – 1992. – V. 53, № 1. – P. 517–518.
90. Савченко Е. В. Деформация кристаллов Хе, индуцированная электронными возбуждениями / Е. В. Савченко, А. Н. Огурцов // *УФЖ.* – 1993. – Т. 38, № 1. – С. 108–113.
91. Низкотемпературная десорбция твердого аргона, стимулированная горячими экситонами / Е. В. Савченко, И. Я. Фуголь, О. Н. Григорашенко, С. А. Губин, А. Н. Огурцов // *ФНТ.* – 1993. – Т. 19, № 5. – С. 586–590.
92. Electronically induced changes in structural properties of solid Kr / I. Ya. Fugol, E. V. Savchenko, A. N. Ogurtsov, O. N. Grigorashchenko // *Physica B.* – 1993. – V. 190, № 4. – P. 347–351.
93. Electronically induced defect formation in Xe-doped solid Kr / E. V. Savchenko, A. N. Ogurtsov, O. N. Grigorashchenko, S. A. Gubin // *Chem. Phys.* – 1994. – V. 189, № 2. – P. 415–426.
94. Third molecular continuum in VUV radiation of solid Ar / O. N. Grigorashchenko, S. A. Gubin, A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1996. – V. 79, № 1. – P. 107–110.
95. Термоллюминесценция твердого аргона: Кинетический анализ кривой термовысвечивания / А. Н. Огурцов, Е. В. Савченко, О. Н. Григорашенко, С. А. Губин, И. Я. Фуголь // *ФНТ.* – 1996. – Т. 22, № 10. – С. 1205–1209.
96. Дефектообразование, индуцированное электронными переходами в твердом аргоне / Е. В. Савченко, А. Н. Огурцов, О. Н. Григорашенко, С. А. Губин // *ФНТ.* – 1996. – Т. 22, №10. – С. 1210–1215.
97. Photon excitation of broad emission band at 6.2 eV in solid Ar / [A. Ogurtsov, M. Runne, A. Karl et al.] // *HASYLAB Annual Report 1995.* – Hamburg : DESY, 1996. – V. 2. – P. 75–76.
98. Two subbands in the molecular luminescence band of solid Ar / [A. Ogurtsov, M. Runne, A. Karl et al.] // *HASYLAB Annual Report 1995.* – Hamburg : DESY, 1996. – V. 2. – P. 77–79.
99. Synchrotron-radiation induced defect formation in solid Ar / [A. Ogurtsov, M. Runne, A. Karl et al.] // *HASYLAB Annual Report 1995.* – Hamburg : DESY, 1996. – V. 2. – P. 79–80.
100. Intrinsic and extrinsic exciton trapping in solid Ar, Kr, Xe / [A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, O. N. Grigorashchenko et al.] // *Excitonic processes in condensed matter* / Ed. by M. Schreiber. – Dresden : Dresden University Press, 1996. – P. 195–198. – ISBN 3-931828-44-1.
101. Self-trapped holes in solid Ar / E. V. Savchenko, A. N. Ogurtsov, O. N. Grigorashchenko, S. A. Gubin // *Excitonic processes in condensed matter* / Ed. by M. Schreiber. – Dresden : Dresden University Press, 1996. – P. 207–210. – ISBN 3-931828-44-1.
102. Luminescence study of defect formation induced by electronic transitions in rare gas solids / E. V. Savchenko, A. N. Ogurtsov, S. A. Gubin, O. N. Grigorashchenko // *J. Luminesc.* – 1997. – V. 72, № 1. – P. 711–713.
103. Photon excitation of the third molecular continuum in solid krypton / A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, J. Becker, M. Runne, G. Zimmerer // *ФНТ.* – 1997. – Т. 23, № 10. – С. 1131–1133.

104. Electron-hole recombination induced desorption of excimers from solid Ar / O. N. Grigorashchenko, A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, J. Becker, M. Runne, G. Zimmerer // *Surf. Sci.* – 1997. – V. 390, № 1. – P. 277–281.
105. Photoelectron scattering in CO doped solid Ar / A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, J. Becker, M. Runne, G. Zimmerer // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 281, № 4. – P. 281–284.
106. Exciton induced defect formation in solid Ar / [J. Becker, A. N. Ogurtsov, M. Runne et al.] // *HASYLAB Annual Report 1996.* – Hamburg : DESY, 1997. – P. 251–252.
107. Enhanced photoluminescence from ionic states in solid Ar / [J. Becker, S. Körding, A. N. Ogurtsov et al.] // *HASYLAB Annual Report 1996.* – Hamburg : DESY, 1997. – P. 249–250.
108. Photon excitation of third molecular continuum at 5.5 eV in solid Kr / [J. Becker, A. N. Ogurtsov, M. Runne et al.] // *HASYLAB Annual Report 1996.* – Hamburg : DESY, 1997. – P. 247–248.
109. Thermoluminescence from CO-doped solid Ar / [J. Becker, O. N. Grigorashchenko, A. N. Ogurtsov et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1998. – V. 31, № 6. – P. 749–753.
110. Radiative relaxation of optically generated intrinsic charged centers in solid Ar / A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, J. Becker, M. Runne, G. Zimmerer // *J. Luminesc.* – 1998. – V. 76, № 1. – P. 478–481.
111. Savchenko E. V. Lattice rearrangement induced by excitons in cryocrystals / E. V. Savchenko, A. N. Ogurtsov, O. N. Grigorashchenko // *Phys. Solid State.* – 1998. – V. 40, № 5. – C. 831–833.
112. Core excitation-induced desorption of neutral particles from chemisorbed and condensed layers on metal surfaces / P. Feulner, R. Romberg, S. Frigo, A. Ogurtsov, D. Menzel // *HASYLAB Annual Report 1997.* – Hamburg : DESY, 1998. – P. 945–946.
113. Inelastic photoelectron scattering in CO doped solid Ar / [A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, J. Becker et al.] // *HASYLAB Annual Report 1997.* – Hamburg : DESY, 1998. – P. 234–235.
114. Exciton induced defect formation in solid Ne and Xe / [A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, M. Kirm et al.] // *HASYLAB Annual Report 1997.* – Hamburg : DESY, 1998. – P. 236–237.
115. VUV-radiation induced creation of intrinsic neutral and charged trapped centers in rare gas crystals / A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, M. Kirm, B. Steeg, G. Zimmerer // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1999. – V. 101, № 1. – P. 479–483.
116. Excitonically induced defect annihilation in solid krypton / A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, E. Gminder, V. Kisand, G. Zimmerer // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 1999. – V. 215, № 2. – P. R1–R2.
117. Luminescence of intrinsic neutral and charged molecular centers in solid Ar / [A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, M. Kirm et al.] // *HASYLAB Annual Report 1998.* – Hamburg : DESY. – 1999. – P. 365–366.
118. Synchrotron radiation induced annealing in solid Kr / [A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, E. Gminder et al.] // *HASYLAB Annual Report 1998.* – Hamburg : DESY. – 1999. – P. 363–364.
119. Branched relaxation of electronic excitations in rare-gas crystals with traps of different types / [A. N. Ogurtsov, A. M. Ratner, E. V. Savchenko et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2000. – V. 12, № 12. – P. 2769–2781.
120. Atom-selective bond breaking in a chemisorbed homonuclear molecule induced by core excitation: N₂/Ru(001) / R. Romberg, N. Heckmair, S. P. Frigo, A. Ogurtsov, D. Menzel, P. Feulner // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84, № 2. – P. 374–377.
121. Recent progress in the investigation of core hole-induced photon stimulated desorption from adsorbates: excitation site-dependent bond breaking, and charge rearrangement / P. Feulner, R. Romberg, S. P. Frigo, R. Weimar, M. Gsell, A. Ogurtsov, D. Menzel // *Surf. Sci.* – 2000. – V. 451, № 1. – P. 41–52.
122. Photon stimulated desorption of neutral hydrogen atoms from condensed water and ammonia by resonant O1s and N1s excitation: search for the signature of ultrafast bond breaking / R. Romberg, S.P. Frigo, A. Ogurtsov, P. Feulner, D. Menzel // *Surf. Sci.* – 2000. – V. 451, № 1. – P. 116–123.

123. Radiation-induced formation of stable charge centers in rare-gas solids / [E. V. Savchenko, A. N. Ogurtsov, O. N. Grigorashchenko et al.] // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 2000. – V. 166, № 1. – P. 47–50.
124. Defect formation induced by Rydberg state excitation of Xe impurity in solid Ar / A. N. Ogurtsov, E. Gminder, M. Kirm, V. Kisand, B. Steeg, S. Vielhauer, G. Zimmerer // HASYLAB Annual Report 1999. – Hamburg : DESY, 2000. – P. 249–250.
125. Two types of molecular trapped centers in rare gas solids / A. N. Ogurtsov, E. Gminder, M. Kirm, V. Kisand, B. Steeg, S. Vielhauer, G. Zimmerer // HASYLAB Annual Report 1999. – Hamburg : DESY, 2000. – P. 335–336.
126. Recent progress in the investigation of core hole-induced photon stimulated desorption from adsorbates: site-dependent bond breaking / R. Romberg, S. P. Frigo, A. Ogurtsov, R. Weimar, M. Gsell, N. Hekmair, P. Feulner, D. Menzel // HASYLAB Annual Report 1999. – Hamburg : DESY, 2000. – P. 843–844.
127. Ogurtsov A. N. Molecular trapped centers in atomic cryocrystals / A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko // J. Low Temp. Phys. – 2001. – V. 122, № 3. – P. 233–240.
128. Stability of charge centers in solid Ar / [E. V. Savchenko, O. N. Grigorashchenko, A. N. Ogurtsov et al.] // J. Low Temp. Phys. – 2001. – V. 122, № 3. – P. 379–387.
129. Thermally stimulated exoelectron emission from rare gas solids in weak external electric fields / [E. V. Savchenko, O. N. Grigorashchenko, A. N. Ogurtsov et al.] // J. Luminesc. – 2001. – V. 94, № 1. – P. 475–481.
130. Investigations of excited triatomic molecular complexes in solid Xe / A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, E. Gminder, S. Vielhauer, G. Zimmerer // HASYLAB Annual Report 2000. – Hamburg : DESY, 2001. – P. 273–274.
131. Time-resolved studies of photon yield from solid Kr and Xe at the edge of exciton absorption / A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, E. Gminder, S. Vielhauer, G. Zimmerer // HASYLAB Annual Report 2000. – Hamburg : DESY, 2001. – P. 325–326.
132. Photo- and thermally assisted emission of electrons from rare gas solids / [E. V. Savchenko, O. N. Grigorashchenko, A. N. Ogurtsov et al.] // Surf. Sci. – 2002. – V. 507-510, № 1. – P. 754–761.
133. Photon yield from solid krypton and xenon at the edge of exciton absorption / [A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, E. Gminder et al.] // Surf. Rev. Lett. – 2002. – V. 9, № 1. – P. 45–49.
134. Thermally assisted emission of electrons and VUV photons from irradiated rare gas solids / [E. V. Savchenko, O. N. Grigorashchenko, A. N. Ogurtsov et al.] // Surf. Rev. Lett. – 2002. – V. 9, № 1. – P. 353–358.
135. Luminescence from excited diatomic and triatomic molecular complexes in solid Xe / A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, S. Vielhauer, G. Zimmerer // HASYLAB Annual Report 2001. – Hamburg : DESY, 2002. – P. 277–278.
136. Luminescence of free excitons in solid Kr and Xe under selective photoexcitation at the edge of exciton absorption / A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, S. Vielhauer, G. Zimmerer // HASYLAB Annual Report 2001. – Hamburg : DESY, 2002. – P. 283–284.
137. Luminescence from "hot" states of molecular self-trapped excitons in rare gas solids / A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, S. Vielhauer, G. Zimmerer // HASYLAB Annual Report 2001. – Hamburg : DESY, 2002. – P. 279–280.
138. Defect-related relaxation processes in irradiated rare gas solids / E. V. Savchenko, O. N. Grigorashchenko, G. B. Gumenchuk, A. N. Ogurtsov, M. Frankowski, A. M. Smith-Gicklhorn, V. E. Bondybey // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2002. – V. 157, № 6. – P. 729–735.
139. Огурцов А.Н. Электронные возбуждения в криокристаллах: локализация и элементарные неупругие процессы : дис. докт. физ.-мат. наук : спец. 01.04.07. / А. Н. Огурцов ; Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины. – Х., 2003. – 335 с. – Режим доступа: <http://users.kpi.kharkov.ua/ogurtsov/diser.html>.
140. Triplet luminescence of molecular subbands from solid Xe and Kr / A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, S. Vielhauer, G. Zimmerer // HASYLAB Annual Report 2002. – Hamburg : DESY, 2003. – P. 589–590.

141. Effect of crystal lattice degradation on free-exciton luminescence from solid Xe / A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, S. Vielhauer, G. Zimmerer // HASYLAB Annual Report 2002. – Hamburg : DESY, 2003. – P. 509–510.
142. Savchenko E. V. Exciton-induced lattice defect formation / E. V. Savchenko, A. N. Ogurtsov, G. Zimmerer // Low Temp. Phys. – 2003. – V. 29, № 3. – P. 270–273.
143. Exciton self-trapping into diatomic and triatomic molecular complexes in xenon cryocrystals / A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, E. Sombrowski, S. Vielhauer, G. Zimmerer // Low Temp. Phys. – 2003. – V. 29, № 9. – P. 858–861.
144. Photoabsorption by molecular centers in solid Ar / A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, S. Vielhauer, G. Zimmerer // HASYLAB Annual Report 2003. – Hamburg : DESY, 2004. – P. 669–670.
145. Time resolved study of self-trapped excitons in solid Kr / A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, S. Vielhauer, G. Zimmerer // HASYLAB Annual Report 2003. – Hamburg : DESY, 2004. – P. 701–702.
146. Time-resolved study of resonance photon yield from solid Xe below the bottom of the $n=1$ excitonic band / A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, S. Vielhauer, G. Zimmerer // HASYLAB Annual Report 2003. – Hamburg : DESY, 2004. – P. 703–704.
147. Activation spectroscopy of solid Ne / [I. V. Khyzhniy, O. N. Grigorashchenko, A. N. Ogurtsov et al.] // Proceedings of the XVI International Conference on Spectroscopy of Molecules and Crystals. – 2004. – SPIE V. 5507. – P. 235–241.
148. Ogurtsov A.N. Electronically induced inelastic radiation-induced processes in cryocrystals / A. N. Ogurtsov, O. N. Bliznyuk, G. Zimmerer // Proceedings of the 4th International Conference on Radiation-Thermal Effects and Processes in Inorganic Materials. – Tomsk, 2004. – P. 26–29.
149. Ogurtsov A.N. Formation and properties of essentially nonequilibrium polaritons in small crystals seen through luminescence of solid xenon / A. N. Ogurtsov, A. M. Ratner // Physics Letters A. – 2004. – V. 332, № 5. – P. 441–448.

150. Recombination luminescence of solid Xe preirradiated with VUV light / [E. Savchenko, A. N. Ogurtsov, I. Khyzhniy et al.] // HASYLAB Annual Report 2004. – Hamburg : DESY, 2005. – P. 347–348.
151. Effect of temperature on triplet luminescence of self-trapped excitons in solid Xe and Kr / A. N. Ogurtsov, G. Stryganyuk, S. Vielhauer, G. Zimmerer // HASYLAB Annual Report 2004. – Hamburg : DESY, 2005. – P. 479–480.
152. Luminescence of self-trapped excitons in rare-gas cryocrystals under selective photoexcitation at the edge of exciton absorption / A. N. Ogurtsov, G. Stryganyuk, S. Vielhauer, G. Zimmerer // HASYLAB Annual Report 2004. – Hamburg : DESY, 2005. – P. 509–510.
153. Manifestation of crystal size effect in polaritonic luminescence from rare-gas cryocrystals / A. N. Ogurtsov, G. Stryganyuk, S. Vielhauer, G. Zimmerer // HASYLAB Annual Report 2004. – Hamburg : DESY, 2005. – P. 511–512.
154. Creation of permanent lattice defects via exciton self-trapping into molecular states in Xe matrix / E. Savchenko, A. Ogurtsov, I. Khyzhniy, G. Stryganyuk, G. Zimmerer // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – V. 7, № 5. – P. 785–790.
155. Excitonic mechanisms of inelastic radiation-induced processes in rare-gas solids / A. N. Ogurtsov, E. V. Savchenko, S. Vielhauer, G. Zimmerer // J. Luminesc. – 2005. – V. 112, № 1. – P. 97–100.
156. Огурцов А. Н. Экспериментальные аналитические методы исследования подпороговых радиационно-индуцированных процессов в криокристаллах: 1. Катоодолюминесцентная спектроскопия / А. Н. Огурцов // Вестник НТУ "ХПИ". – Х., 2005. – № 52. – С. 51–64.
157. Ogurtsov A. N. Recombination kinetics in model condensed matter system / A. N. Ogurtsov, N. Yu. Masalitina, O. N. Bliznjuk // HASYLAB Annual Report 2005. – Hamburg : DESY, 2006. – P. 679–680.
158. Ogurtsov A. N. Kinetic analysis of sample degradation progress curves / A. N. Ogurtsov, N. Yu. Masalitina, O. N. Bliznjuk // HASYLAB Annual Report 2005. – Hamburg : DESY, 2006. – P. 415–416.

159. Огурцов А.Н. Радиационные нанотехнологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 1. Локализация электронных возбуждений и подпороговое дефектообразование / А. Н. Огурцов // ИТЭ – 2005. – № 4. – С. 66–75.
160. Огурцов А. Н. Радиационные нанотехнологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 2. Неупругие процессы, индуцированные ридберговскими состояниями / А. Н. Огурцов // ИТЭ. – 2006. – № 1. – С. 61–70.
161. Огурцов А. Н. Экспериментальные аналитические методы исследования подпороговых радиационно-индуцированных процессов в крио-кристаллах: 2. Фотoluminesцентная спектроскопия с временным разрешением / А. Н. Огурцов // Вестник НТУ "ХПИ". – X., 2006. – № 11. – С. 39–48.
162. Огурцов А. Н. Радиационные нанотехнологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 3. Рекомбинационные механизмы / А. Н. Огурцов, О. Н. Близнюк // ИТЭ. – 2006. – № 3. – С. 47–56.
163. Masalitina N. Yu. Evidence of defect phase formation in photoirradiated solid Xe: Steady-state kinetic study / N. Yu. Masalitina, O. N. Bliznjuk, A. N. Ogurtsov // HASYLAB Annual Report 2006. – Hamburg : DESY, 2007. – P. 879–880.
164. Radiation-induced inelastic processes in rare-gas solids probed by VUV luminescence spectroscopy / [E. V. Savchenko, I. V. Khyzhniy, A. N. Ogurtsov et al.] // HASYLAB Annual Report 2006. – Hamburg : DESY, 2007. – P. 665–666.
165. Ogurtsov A. N. Kinetic study of inelastic radiation-induced processes in rare-gas cryocrystals / A. N. Ogurtsov, N. Yu. Masalitina, O. N. Bliznjuk // Low Temp. Phys. – 2007. – V. 33, № 6. – P. 689–693.
166. Ogurtsov A. N. Dynamics and kinetics of elementary subthreshold radiation-induced inelastic processes in atomic cryocrystals / A. N. Ogurtsov, O. N. Bliznjuk, N. Yu. Masalitina // Book of abstracts of the 7th Voevodsky conference "Physics and chemistry of elementary chemical proc-

- esses" / Institute of Problem of Chemical Physics. – Chernogolovka, 2007. – P. 116–117.
167. Masalitina N. Yu. Steady-state kinetics of exciton self-trapping induced defect accumulation in rare-gas solids / N. Yu. Masalitina, O. N. Bliznjuk, A. N. Ogurtsov // Book of abstracts of the 7th Voevodsky conference "Physics and chemistry of elementary chemical processes" / Institute of Problem of Chemical Physics. – Chernogolovka, 2007. – P. 234–235.
168. Masalitina N. Yu. Thermal inactivation of excitonically-induced defect formation in rare-gas solids / N. Yu. Masalitina, O. N. Bliznjuk, A. N. Ogurtsov // HASYLAB Annual Report 2007. – Hamburg : DESY, 2008. – P. 1117–1118.
169. Огурцов А. Н. Радиационные технологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 4. Десорбция атомарных криокристаллов / А. Н. Огурцов // ИТЭ. – 2008. – № 1. – С. 23–32.
170. Огурцов А. Н. Новый аналитический метод неразрушающего контроля процесса радиационно-индуцированной модификации структурных свойств ван-дер-ваальсовых криокристаллов инертных элементов / А. Н. Огурцов, Н. Ю. Масалитина // II Международный форум "Аналитика и аналитики", в 2-х томах. – Воронеж, 2008. – Т. 1. – С. 108.
171. Масалитина Н. Ю. Люминесцентный анализ радиационно-индуцированных процессов модификации структуры ван-дер-ваальсовых кристаллов / Н. Ю. Масалитина, А. Н. Огурцов // Abstracts of the 4th International Conference on Chemistry and Modern Technology "InChem-TeC". – Dnepropetrovsk, 2009. – P. 341.
172. Огурцов А. Н. Радиационные технологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 5. Модификация молекулярных криокристаллических пленок возбуждением внутриатомных электронных оболочек / А. Н. Огурцов // ИТЭ. – 2009. – № 1. – С. 31–40.
173. Огурцов А. Н. Publications of A.N. Ogurtsov / А. Н. Огурцов. – Режим доступа: <http://users.kpi.kharkov.ua/ogurtsov/index.html>.

174. Frenkel J. On the transformation of light into heat in solids. II / J. Frenkel // *Phys. Rev.* – 1931. – V. 37 – P. 1279–1294.
175. Wannier G. H. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals / G. H. Wannier // *Phys. Rev.* – 1937. – V. 52. – P. 191–197.
176. Toyozawa Y. Optical processes in solids / Y. Toyozawa. – New York : Cambridge University Press, 2003. – 422 p. – ISBN 9780521554473.
177. Fugol I. Ya. Polariton and spatial dispersion effects on exciton spectra of xenon cryocrystals / I. Ya. Fugol, O. N. Grigorashchenko, E. V. Savchenko // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 1982. – V. 111, № 1. – P. 397–406.
178. Фуголь И. Я. Экситон-фотонное взаимодействие и пространственная дисперсия в оптических спектрах кристаллов ксенона / И. Я. Фуголь, Е. В. Савченко, О. Н. Григорашченко // *Современные проблемы физики твердого тела и биофизики.* – К. : Наукова Думка, 1982. – С. 224–240.
179. An analysis of electron-hole recombination in solid xenon with time-resolved luminescence spectroscopy / I. Reimand, E. Gminder, M. Kirm, V. Kisand, B. Steeg, D. Varding, G. Zimmerer // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 1999. – V. 214, № 1. – P. 81–90.
180. Kisand V. Time resolved luminescence spectroscopy of free exciton in solid krypton / V. Kisand // *Proceedings of the 3rd Int. Conf. on Excitonic processes in condensed matter.* – Pennington, 1998. – P. 385–390.
181. Observation of surface excitons in rare-gas solids / V. Saile, M. Skibowski, W. Steinmann, P. Gürtler, E. E. Koch, A. Kozevnikov // *Phys. Rev. Lett.* – 1976. – V. 37, № 5. – P. 305–308.
182. Кусмарцев Ф. В. Квазиатомные и квазимолекулярные состояния экситонов в кристаллах инертных газов / Ф. В. Кусмарцев // *ФНТ.* – 1980. – Т. 6, № 8. – С. 1046–1056.
183. Срибная В. К. Автолокализованный экситон в кристаллическом Ne / В. К. Срибная, К. Б. Толпыго, Е. П. Троицкая // *ФТТ.* – 1979. – Т. 21, № 3. – С. 834–838.
184. Heidenreich A. Pump-probe spectroscopy of ultrafast structural relaxation of electronically excited rare gas heteroclusters / A. Heidenreich, J. Jortner // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 2000. – V. 106, № 2. – P. 187–197.
185. Goldberg A. Structural dynamics of electronically excited XeArN clusters / A. Goldberg, J. Jortner // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 107, № 21. – P. 8994–9017.
186. Luminescence lifetimes of crystalline xenon / R. Kink, A. Lohmus, M. Selg, T. Soovik // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 1977. – V. 84, № 1. – P. K61–K63.
187. Demtröder W. Molecular physics: Theoretical principles and experimental methods / W. Demtröder. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2006. – 470 p. – ISBN 978-3527405664.
188. Competition and transfer of excimer resonant bindings in rare-gas crystals / A. M. Ratner, I. Ya. Fugol, A. G. Belov, Yu. L. Steshenko // *Phys. Lett. A*. – 1989. – V. 137, № 7/8. – P. 403–408.
189. Step-wise multiphonon anharmonic decay of local modes: theory and experiment / V. Hizhnyakov, M. Selg, R. Kink, M. Kink, J. Maksimov // *Physica B*. – 1999. – V. 263–264, № 1–4. – P. 683–686.
190. Hizhnyakov V. Multiphonon anharmonic decay of a quantum mode / V. Hizhnyakov // *Europhys. Lett.* – 1999. – V. 45, № 4. – P. 508–513.
191. Time-resolved spectroscopy of high pressure rare gases excited by an energetic flash X-ray source / E. Robert, A. Khacef, C. Cachoncinlle, J. M. Pouvesle // *Opt. Commun.* – 1995. – V. 117, № 2. – P. 179–188.
192. Фуголь И. Я. Спектроскопия кристаллов инертных газов / И. Я. Фуголь, Е. В. Савченко // *Физика вакуумного ультрафиолетового излучения.* – К. : Наукова Думка, 1974. – С. 193–226.
193. Langhoff H. The origin of the third continua emitted by excited rare gases / H. Langhoff // *Opt. Commun.* – 1988. – V. 68, № 1. – P. 31–34.
194. Boichenko A. M. The nature of third continua in rare gases / A. M. Boichenko, V. F. Tarasenko, S. I. Yakovlenko // *Laser Phys.* – 1999. – V. 9, № 5. – P. 1004–1020.

195. Novel pathways to the assignment of the third rare gas excimer continua / J. Wieser, A. Ulrich, A. Fedenev, M. Salvermoser // *Opt. Commun.* – 2000. – V. 173, № 1. – P. 233–245.
196. Neeser S. Investigation of rare gas-oxygen exciplexes / S. Neeser, M. Voitik, H. Langhoff // *J. Chem. Phys.* – 1995. – V. 102, № 4. – P. 1639–1644.
197. Influence of electron-electron scattering on the luminescence quantum efficiency in solid argon / H. Möller, R. Brodmann, G. Zimmerer, U. Hahn // *Solid State Commun.* – 1976. – V. 20, № 4. – P. 401–404.
198. Hävecker M. Radiative recombination of electron-hole pairs of solid Xe in the visible spectral range and inelastic scattering of photoelectrons / M. Hävecker, M. Runne, G. Zimmerer // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1996. – V. 79, № 1. – P. 103–106.
199. Recombination luminescence of rare gas crystals / M. Kink, R. Kink, V. Kisand, L. Maksimov, M. Selg // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* – 1997. – V. 122, № 4. – P. 668–676.
200. Exoelectron emission and its applications: proceedings of the VII-th International Symposium / Ed. by G. Portal [et al.] // *Radiat. Prot. Dosim.* – 1983. – V. 4. – № 3. – P. 133–298.
201. Spectroscopy of ionic centers in solid Xe / E. V. Savchenko, N. Caspary, A. Lammers, V. E. Bondybey // *J. Low Temp. Phys.* – 1998. – V. 111, № 3. – P. 693–702.
202. Activation spectroscopy of electronically induced defects in solid Ne / [O. N. Grigorashchenko, V. V. Rudenkov, I. V. Khyzhniy et al.] // *Low Temp. Phys.* – 2003. – V. 29, № 9. – P. 876–879.
203. Thermally stimulated exoelectron emission from solid neon / [M. Frankowski, E. V. Savchenko, A. M. Smith-Gicklhorn et al.] // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 121, № 3. – P. 1474–1479.
204. Anomalous low temperature desorption from preirradiated rare gas solids / [E. V. Savchenko, G. B. Gumenchuk, E. M. Yurtaeva et al.] // *J. Luminesc.* – 2005. – V. 112, № 1. – P. 101–104.
205. Bondybey V. E. Electronic and atomic relaxation processes in irradiated cryocrystals / V. E. Bondybey, E. V. Savchenko // *Phys. Stat. Sol. A.* – 2005. – V. 202, № 2. – P. 221–227.
206. Oxygen-driven processes in pre-irradiated Ar cryocrystals / [E. V. Savchenko, A. G. Belov, G. B. Gumenchuk et al.] // *Low. Temp. Phys.* – 2006. – V. 32, № 11. – P. 1078–1081.
207. Thermally stimulated exoelectron emission from solid Xe / [I. V. Khyzhniy, O. N. Grigorashchenko, A. N. Ponomaryov et al.] // *Low Temp. Phys.* – 2007. – V. 33, № 6. – P. 529–531.
208. Ponomaryov A. N. Thermally stimulated luminescence and other related processes in pre-irradiated rare gas solids: Dis. Dokt. Naturwissenschaften / A. N. Ponomaryov. – München : Technische Universität, 2007. – 119 p.
209. Gumenchuk G. B. Electronic and atomic relaxation processes in pre-irradiated rare gas matrices: Dis. Dokt. Naturwissenschaften / G. B. Gumenchuk. – München : Technische Universität, 2007. – 126 p.
210. Ratner A. M. Spectral and relaxation features of excitons mixed with excimer quasi-molecular states / A. M. Ratner // *J. Luminesc.* – 1999. – V. 81, № 4. – P. 271–283.
211. Keyse R. J. Crystal growth and microstructure of solid krypton and xenon / R. J. Keyse, J. A. Venables // *J. Cryst. Growth.* – 1985. – V. 71, № 4. – P. 525–537.
212. Sonnenblick Y. Growth and crystal structures of solid xenon and krypton / Y. Sonnenblick, Z. H. Kalman, I. T. Steinberger // *J. Cryst. Growth.* – 1982. – V. 58, № 2. – P. 143–151.
213. Doyama M. Formation energies of a vacancy and an interstitial in solid xenon / M. Doyama, R. M. J. Cotterill // *Phys. Rev. B.* – 1979. – V. 1, № 2. – P. 832–833.
214. Cotterill R. M. J. Formation energies of vacancies and interstitials in solid krypton / R. M. J. Cotterill, M. Doyama // *Phys. Letters A.* – 1967. – V. 25, № 1. – P. 35–36.

215. Magneto-optical measurements on matrix-isolated xenon in the VUV with synchrotron radiation / H. D. Lögner, K. H. Gödderz, J. Hormes, A. Klein // *J. Molec. Struct.* – 1990. – V. 222, № 3 – P. 253–264.
216. Localised excitations in condensed Ne, Ar, Kr and Xe / J. Jortner, L. Meyer, S. A. Rice, E. G. Wilson // *J. Chem. Phys.* – 1965. – V. 42, № 12. – P. 4250–4253.
217. Фуголь И. Я. О люминесценции твердого неона / И. Я. Фуголь, Е. В. Савченко, А. Г. Белов // *Письма в ЖЭТФ.* – 1972. – Т. 26, № 4. – С. 245–249.
218. Kirm M. VUV spectroscopy of colour centers in krypton single crystals / M. Kirm, R. Kink, H. Niedraiss // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – V. 197, № 1. – P. 17–21.
219. Desorption induced by electronic transitions DIET-I / Ed. by N. H. Tolk [et al.]. – Berlin : Springer, 1983. – 270 p. – ISBN 0387121277.
220. Desorption induced by electronic transitions DIET-II / Ed. by W. Brenig [et al.]. – Berlin : Springer, 1985. – 287 p. – ISBN 9780387155937.
221. Desorption induced by electronic transitions DIET-III / Ed. by R. H. Stulen [et al.]. – Berlin : Springer, 1988. – 295 p. – ISBN 9780387192970.
222. Desorption induced by electronic transitions DIET-IV / Ed. by G. Betz [et al.]. – Berlin : Springer, 1990. – 392 p. – ISBN 9780387523866.
223. Desorption induced by electronic transitions DIET-V / Ed. by A. R. Burns [et al.] / Springer Series in Surface Science. – V. 31. – Berlin : Springer, 1993. – 348 p.
224. Desorption induced by electronic transitions DIET-VI / Ed. by M. Szymonski, Z. Postawa // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* – 1995. – V. 101. – № 1-2. – P. 1–230.
225. Desorption induced by electronic transitions DIET-VII / Ed. by E. M. Williams [et al.] // *Surf. Sci.* – 1997. – V. 390. – № 1-3. – P. 1–302.
226. Desorption induced by electronic transitions DIET-VIII // *Surf. Sci.* – 2000. – V. 451, № 1-3. – P. 1–288.

227. Desorption induced by electronic transitions DIET-IX / Ed. by G. Raseev, G. Dujardin // *Surf. Sci.* – 2003. – V. 528, № 1-3. – P. 1–284.
228. Desorption induced by electronic transitions DIET-X / Ed. by K. Tanimura, H. Ueba // *Surf. Sci.* – 2005. – V. 593, № 1-3. – P. 1–336.
229. Desorption induced by electronic transitions DIET-XI / Ed. by K. Al-Shamery, H.-J. Freund // *Surf. Sci.* – 2008. – V. 602. – № 20. – P. 1–102.
230. Coletti F. Electron stimulated desorption of solid argon via exciton creation / F. Coletti, J. M. Debever, G. Zimmerer // *J. Physique Lett.* – 1984. – V. 45, № 9. – P. L467–L473.
231. Ratner A. M. Coherent motion of two-site self-trapped excitons and energy transport in wide-band dielectrics / A. M. Ratner // *Phys. Lett. A.* – 2001. – V. 291, № 2. – P. 165–174.
232. Schlichting H. Methoden und Mechanismen der thermischen Desorption: Adsorptions-, Desorptions-Kinetik, Epitaxie und Ordnung von Edeltgas-schichten auf Ru(001): Dis. Dokt. Naturwissenschaften / H. Schlichting. – München : Technische Universität, 1990. – 685 p.
233. Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces / Ed. by A. Nilsson [et al.]. – Amsterdam : Elsevier, 2008. – 520 p. – ISBN 9780444528377.
234. Symmetry-resolved C and O k-shell photoabsorption spectra of free CO molecules / E. Shigemasa, T. Hayaishi, T. Sasaki, A. Yagishita // *Phys. Rev. A.* – 1993. – V. 47, № 3. – P. 1824–1829.
235. Chen C. T. K-shell photoabsorption of the N₂ molecule / C. T. Chen, Y. Ma, F. Sette // *Phys. Rev. A.* – 1989. – V. 40, № 11. – P. 67376740.
236. Stöhr J. NEXAFS spectroscopy. – Berlin : Springer-Verlag, 1992. – 342 p. – ISBN 978-0387544229.
237. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул : пер. с англ. / Г. Герцберг – М. : Изд. иностр. лит., 1949. – 403 с.
238. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул: пер. с англ. / Г. Герцберг – М. : Мир, 1969. – 772 с.

239. Evidence for ultra-fast dissociation of molecular water from resonant Auger spectroscopy / I. Hjelte, M. N. Piancastelli, R. F. Fink [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V. 334, № 1. – P. 151–158.
240. K-shell excitation of the water, ammonia, and methane molecules using high-resolution photoabsorption spectroscopy / J. Schirmer, A. B. Trofimov, K. J. Randall [et al.] // *Phys. Rev. A.* – 1993. – V. 47, № 2. – P. 1136–1147.
241. Experimental Stations at HASYLAB. – Hamburg : DESY, 1997. – 112 p.
242. SUPERLUMI: a high flux VUV spectroscopic device for luminescence measurements / P. Gürtler, E. Roick, G. Zimmerer, M. Pouey // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* – 1983. – V. 208, № 1. – P. 835–839.
243. Roick E. Relaxationsprozesse in festen Edelgasen untersucht mit energie- und zeitaufgelöster Lumineszspektroskopie: Dis. Dokt. Naturwissenschaften / E. Roick. – Hamburg : DESY, 1984. – 147 p.
244. Kloiber T. Erosion fester Edelgase durch photonenstimulierte Desorption neutraler Edelgasatome und moleküle: Dis. Dokt. Naturwissenschaften / T. Kloiber. – Hamburg : DESY, 1989. – 119 p.
245. Соколов А. А. Релятивистский электрон / А. А. Соколов, И. М. Тернов. – М. : Наука, 1974. – 392 с.
246. Тернов И. М. Синхротронное излучение и его применения / И. М. Тернов, В. В. Михайлин, В. Р. Халилов. – М. : Изд-во МГУ, 1985. – 278 с.
247. Синхротронное излучение. Свойства и применения / Под ред. К. Кунц. – М. : Мир, 1981. – 526 с.
248. Современная кристаллография (в 4-х томах). Том 3. Образование кристаллов / [А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров и др.]. – М. : Наука, 1980. – 470 с.
249. Родин Т. Н. Образование зародышей в ориентированных пленках / Т. Н. Родин, Д. Уолтон // *Монокристаллические пленки* : пер. с англ. – М. : Мир, 1966. – С. 44–57.

250. Luminescence of solids / Ed. by D. R. Vij. – New York : Plenum Press, 1998. – 427 p. – ISBN 9780306456435.
251. Betts D. S. Temperature distribution in thermoluminescence experiments. II: Some calculational models / D. S. Betts, P. D. Townsend // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1993. – V. 26, № 4. – P. 849–857.
252. Everhart T. E. Determination of kilovolt electron energy dissipation vs penetration distance in solid materials / T. E. Everhart, P. H. Hoff // *J. Appl. Phys.* – 1971. – V. 42, № 13. – P. 5837–5846.
253. McKeever S. W. S. Thermoluminescence of solids / S. W. S. McKeever. – Cambridge : University Press, 1985. – 365 p. – ISBN 9780521368117.
254. Garlick G. F. J. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors / G. F. J. Garlick, A. F. Gibson // *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A.* – 1948. – V. 60. – P. 574–590.
255. Randall J. T. Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions / J. T. Randall, M. H. F. Wilkins // *Proc. Roy. Soc. London, Sect. A.* – 1945. – V. 184. – P. 366–389.
256. A critical look at the kinetic models of thermoluminescence: I. First-order kinetics / C. M. Sunta, W. E. F. Ayta, J. F. D. Chubaci, S. Watanabe // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2001. – V. 34, № 17. – P. 2690–2698.
257. Белл Р. Дж. Введение в фурье-спектроскопию / Р. Дж. Белл. – М. : Мир, 1975. – 381 с.
258. A pulsed discharge source of transient for matrix isolation spectroscopy / [A. Thoma, B. E. Wurfel, R. Schlachta et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96, № 18. – P. 7231–7235.
259. Фоменко В. С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник / В. С. Фоменко. – К. : Наукова Думка, 1981. – 339 с.
260. Соммер А. Фотоэмиссионные материалы / А. Соммер. – М. : Энергия, 1973. – 177 с.
261. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И. К. Кирина. – М. : Атомиздат, 1976. – 1008 с.

262. Fugol I. Ya. Relaxation processes and self-trapping of excitons in rare gas solids / I. Ya. Fugol // *Pure Appl. Chem.* – 1997. – V. 69, № 6. – P. 1219–1226.
263. Hickman A. P. Interatomic potentials for excited states of XeHe and XeAr / A. P. Hickman, D. L. Huestis, R. P. Saxon // *J. Chem. Phys.* – 1992. – V. 96, № 3. – P. 2099–2103.
264. Bohmer H.-U. Stability and structure of singly-charged xenon-argon clusters $[\text{Xe}_1\text{Ar}_{n-1}]^+$, $n = 3\text{--}27$ / H.-U. Bohmer, S. D. Peyerimhoff // *Z. Phys. D.* – 1988. – V. 8, № 2. – P. 91–101.
265. Vasil'ev A. N. Impact production of secondary electronic excitations in insulators: Multiple-parabolic-branch band model / A. N. Vasil'ev, F. Fang, V. V. Mikhailin // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 60, № 8. – P. 5340–5347.
266. Bahrdt J. Triplet states of CO trapped in rare gas crystals / J. Bahrdt, P. Gurtler, N. Schwentner // *J. Chem. Phys.* – 1987. – V. 86, № 11. – P. 6108–6114.
267. Mechanisms of intrinsic and impurity luminescence excitation by synchrotron radiation in wide-gap oxides / [M. Kirm, E. Feldbach, R. Kink et al.] // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1996. – V. 79, № 1. – P. 91–94.
268. Devreese J. T. A resonance of the electronic polaron appearing in the optical absorption of alkali halides / J. T. Devreese, A. B. Kunz, T. C. Collins // *Solid State Commun.* – 1972. – V. 11, № 5. – P. 673–678.
269. Brodribb J. D. The theory of photon-stimulated current spectroscopy / J. D. Brodribb, D. O'Colmain, D. M. Hughes // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* – 1975. – V. 8, № 7. – P. 856–862.
270. McKeever S. W. S. Fundamental processes in the production of thermally stimulated luminescence / S. W. S. McKeever, B.G. Markey, A. C. Lewandowski // *Nucl. Tracks. Radiat. Meas.* – 1993. – V. 21, № 1. – P. 57–64.
271. Hagekyriakou J. Thermoluminescence with pseudo first-order kinetics / J. Hagekyriakou, R. J. Fleming // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1982. – V. 15, № 9. – P. 1795–1802.
272. Levy W. Recent developments in thermoluminescence kinetics / W. Levy // *Nucl. Tracks.* – 1985. – V. 10, № 1-2. – P. 21–32.
273. Furetta C. Handbook of thermoluminescence / C. Furetta. – New Jersey : World Scientific, 2003. – 461 p. – ISBN 9789812382405.
274. Hornyak W. F. Thermoluminescence and phosphorescence with a continuous distribution of activation energies / W. F. Hornyak, R. Chen // *J. Luminesc.* – 1989. – V. 44, № 1. – P. 73–81.
275. Poole-Frenkel ionization of excitons in solid Kr / J. Kraft, A. Schrimpf, B. Schweitzer [et al.] // *Europhys. Lett.* – 1997. – V. 39, № 4. – P. 459–464.
276. Fast proton-induced electron emission from rare-gas solids and electrostatic charging effects / R. A. Baragiola, M. Shi, R. A. Vidal, C. A. Dukes. // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58, № 19. – P. 13212–13218.
277. Hole stabilization and recombination in solid Ar investigated by low-energy electron stimulated desorption of neutral particles / E. Vichnevetski, A. D. Bass, P. Cloutier, L. Sanche // *Phys. Rev. D.* – 2004. – V. 69, № 8. – P. 085408.
278. Ion photodesorption from argon multilayers / [G. Dujardin, L. Philippe, M. Rose et al.] // *Appl. Phys. A.* – 1998. – V. 66, № 3. – P. 527–538.
279. Stationary and time-resolved hot luminescence of self-trapped excitons in rare gas crystals / [M. Selg, V. Hizhnyakov, R. Kink et al.] // *J. Low Temp. Phys.* – 2001. – V. 122, № 3. – P. 241–248.
280. Absolute luminescence efficiency of ion-bombarded solid argon / D. E. Grosjean, R. A. Vidal, R. A. Baragiola, W. L. Brown // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56, № 11. – P. 6975–6981.
281. Time- and energy-resolved luminescence of the XeKr exciplex / [P. Laporte, P. Gurtler, E. Morikawa et al.] // *Europhys. Lett.* – 1989. – V. 9, № 6. – P. 533–537.
282. Gavartin J. L. Thermal fluctuations, localization, and self-trapping in a polar crystal: Combined shell-model molecular dynamics and quantum chemical approach / J. L. Gavartin, A. L. Shluger // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64, № 24. – P. 245111–245113.

283. Absolute luminescence efficiency of ion-bombarded solid argon / D. E. Grosjean, R. A. Vidal, R. A. Baragiola, W. L. Brown // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56, № 11. – P. 6975–6981.
284. Tishchenko N. P. Kinetics of impurity particles in low-temperature matrices / N. P. Tishchenko // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1984. – V. 83, № 2. – P. 513–519.
285. Экситонно-стимулированная диффузия примеси ксенона в кристаллах криптона / И. Я. Фуголь, А. Г. Белов, Е. М. Юртаева, В. Н. Свищев // *ФНТ.* – 1987. – Т. 13, № 3. – С. 288–296.
286. Срибная В. К. Расчет дырочных зон в кристаллическом Ne из первых принципов / В. К. Срибная, К. Б. Толпыго // *ФНТ.* – 1980. – Т. 6, № 3. – С. 366–369.
287. Suemoto T. Time-resolved absorption spectroscopy of self-trapped excitons in condensed Ne, Ar, and Kr / T. Suemoto, H. Kanzaki // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1979. – V. 46, № 5. – P. 1554–1562.
288. Косевич А.М. Теория кристаллической решетки / А. М. Косевич. – Х. : Вища Школа, 1988 – 304 с.
289. Glasstone S. The theory of rate processes / S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring. – New York : McGraw-Hill, 1941. – 477 p. – ISBN 97800702-33607.
290. Люпис К. Химическая термодинамика материалов / К. Люпис. – М. : Металлургия, 1989. – 188 с. – ISBN 5-229-00001-5.
291. Глестон С. Ю. Теория абсолютных скоростей реакций / С. Ю. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. – М. : Издательство, 1948. – 583 с.
292. Eastwood D. Progress in analytical luminescence / D. Eastwood, L. J. Cline-Love – West Conshohocken : ASTM International, 1988. – 112 p. – ISBN 978-0-8031-5028-7.
293. Benson S.W. The foundations of chemical kinetics / Sidney W. Benson. – Malabar : Krieger Pub. Co, 1982. – 723 p. – ISBN 9780898741940.
294. Benderskii V. Chemical dynamics at low temperatures / V. Benderskii, D. E. Makarov, C. A. Wight. – New York : Wiley, 1994. – 385 p. – ISBN 0-471-58585-8.
295. Heumüller R. Analysis of the xenon excimer luminescence / R. Heumüller, M. Creuzberg // *Optics Communications.* – 1978. – V. 26, № 3. – P. 363–366.
296. Monahan K. M. Exploring the unique time-structure of synchrotron radiation at SSRL / K. M. Monahan, V. Rehn // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* – 1978. – V. 152, № 2. – P. 255–259.
297. Ratner A. M. Small-radius hole polarons with intrinsic structure: continuous one-dimensional motion and anomalous mobility / A. M. Ratner // *Phys. Lett. A.* – 2002. – V. 298, № 2. – P. 422–431.
298. Kalus R. Theoretical calculations on the structure and photoabsorption of Xe_n^+ cations ($n = 3, 4, 19$) / R. Kalus, D. Hrivňák // *Chem. Phys.* – 2002. – V. 278, № 1. – P. 21–29.
299. Paidarová I. Accurate ab initio calculation of potential energy curves and transition dipole moments of the Xe_2^+ molecular ion / I. Paidarová, F. X. Gadea // *Chem. Phys.* – 2001. – V. 274, № 1. – P. 1–9.
300. Zimmerer G. Hot photo-carriers, primary and secondary excitons in rare gas solids / G. Zimmerer // *Proceedings of the 3rd Int. Conf. on Excitonic Processes in Condensed Matter.* – Pennington, 1998. – P. 375–384.
301. Ultrafast expansion and vibrational coherences of electronic "bubbles" in solid neon / [F. Vigliotti, L. Bonacina, M. Chergui et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 362, № 1. – P. 31–38.
302. Савченко Е. В. Стимулированное дефектообразование в кристаллах неона в процессе автолокализации экситонов / Е. В. Савченко, Ю. И. Рыбалко, И. Я. Фуголь // *ФНТ.* – 1988. – Т. 14, № 4. – С. 399–410.
303. Fu C. Theoretical studies of lattice defect creation induced by exciton self-trapping in solid Ne / C. Fu, K. S. Song // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* – 1998. – V. 141, № 1. – P. 35–41.

304. Laasch W. Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Ar- Kr- und Xe- dotierten Edelgasmatrizen : Dis. Dokt. Naturwissenschaften / W. Laasch. – Hamburg : DESY, 1992. – 156 p.
305. Ultrafast structural dynamics in electronically excited solid neon. II. Molecular-dynamics simulations of the electronic bubble formation / G. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, F. Vigliotti, M. Chergui // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 67, № 11. – P. 51191–51199.
306. Photochemical processes in doped rare gas clusters studied with luminescence spectroscopic methods / [R. von Pietrowski, M. Lengen, L. Mousavizadeh et al.] // *Faraday Discussions.* – 1997. – V. 108. – P. 175–185.
307. Ogundare F. O. On extending the applicability of the initial rise method for thermoluminescence glow peak analysis / F. O. Ogundare, M. L. Chithambo // *Radiat. Eff. Def. Solids.* – 2007. – V. 162, № 12. – P. 803–807.
308. Van Dijk J. W. E. Thermoluminescence glow curve deconvolution and its statistical analysis using the flexibility of spreadsheet programs / J. W. E. Van Dijk // *Radiat. Prot. Dosim.* – 2006. – V. 119, № 1. – P. 332–338.
309. Spectrally resolved thermoluminescence and the surface fitting analysis. An application to LiF:Mg,Cu,P / E. Mandowska, A. Mandowski, P. Bilski, J. Świątek // *Opt. Mat.* – 2008. – V. 30, № 5. – P. 696–698.
310. Third excimer continuum of argon excited by a heavy ion beam / [W. Krotz, A. Ulrich, B. Busch et al.] // *Phys. Rev. A.* – 1991. – V. 43, № 1. – P. 6089–6094.
311. Sanche L. Dissociative attachment and surface reactions induced by low-energy electrons / L. Sanche // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1992. – V. 10, № 1. – P. 196–200.
312. Han J. G. Recent progress in thin film processing by magnetron sputtering with plasma diagnostics / J. G. Han // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – V. 42, № 4. – P. 43001. – 16 p.
313. Knotek M. L. Stimulated desorption / M. L. Knotek // *Rep. Prog. Phys.* – 1984. – V. 47, № 11. – P. 1499–1561.

314. Time-resolved patterns for electron-stimulated desorption of metastable atoms from thin Ar(111) films / G. Leclerc, A. D. Bass, A. Mann, L. Sanche // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46, № 8. – P. 4865–4873.
315. Chen L. F. Desorption of atoms and excimers upon self-trapping of excitons in rare gas solids / L. F. Chen, G. Q. Huang, K. S. Song // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* – 1996. – V. 116, № 1-4. – P. 61–65.
316. Фуголь И. Я. Диффузия экситонов и перенос энергии в кристаллах ксенона, криптона и аргона / И. Я. Фуголь, А. Г. Белов, Е. И. Тарасова // *Письма в ЖЭТФ.* – 1986. – Т. 43, № 11. – С. 530–533.
317. Иоселевич А. С. Теория скорости безызлучательного захвата / А. С. Иоселевич, Э. И. Рашба // *ЖЭТФ.* – 1986. – Т. 91, № 5. – С. 1917–1937.
318. Optically-stimulated desorption of "hot" excimers from pre-irradiated Ar solids / [G. B. Gumenchuk, I. V. Khyzhniy, A. N. Ponomaryov et al.] // *Fiz. Nizk. Temp.* – 2008. – V. 34, № 3. – P. 309–313.
319. Doped rare gas solids as model systems for chromophore-matrix interactions / P. Geissinger, T. Giering, W. Richter, D. Haarer // *Accounts of Chem. Res.* – 2000. – V. 33, № 3. – P. 131–138.
320. Roda A. Luminescence provides powerful performance in practical applications: Report on the XIII International symposium on luminescence spectrometry. Analytical luminescence: New diagnostic tools in life science, food safety and cultural heritage / A. Roda // *TrAC Trends in Analytical Chemistry.* – 2009. – V. 28, № 1. – P. 10–12.
321. Landenscheidt A. Kinetische Untersuchungen zum photoneninduzierten Elektronentransfer in festen Edelgasen : Dis. Dokt. Naturwissenschaften / A. Landenscheidt. – Marburg : Philipps-Universität Marburg, 2002. – 137 p.
322. Lundwall M. Rare-gas clusters studied by electron spectroscopy: structure of heterogeneous clusters and effects of electron scattering on auger decay. Dissertation / M. Lundwall. – Uppsala : Uppsala University, 2007. – 85 p.

323. Нацик В. Д. Краудионы в атомарных криокристаллах и металлах с ГЦК и ОЦК решетками / В. Д. Нацик, С. Н. Смирнов, Е. И. Назаренко // ФНТ. – 2001. – Т. 27, № 11. – С. 1295–1307.
324. Menzel D. Desorption from surfaces by slow-electron impact / D. Menzel, R. Gomer // J. Chem. Phys. – 1964. – V. 40, № 4. – P. 1164–1165.
325. Menzel D. Desorption from metal surfaces by low-energy electrons / D. Menzel, R. Gomer // J. Chem. Phys. – 1964. – V. 41, № 11. – P. 3311–3328.
326. Redhead P. A. Interaction of slow electrons with chemisorbed oxygen / P. A. Redhead // Can. J. Phys. – 1964. – V. 42, № 5. – P. 886–905.
327. Core excitation-induced photodesorption of molecular and fragment ions from CO adsorbates on metal surfaces / [R. Treichler, W. Wurth, W. Riedl et al.] // Chem. Phys. – 1991. – V. 153, № 3. – P. 259–281.
328. Ågren H. Origin of fine structure in the vicinity of the K-edges in the CO electron energy loss spectra / H. Ågren, R. Arneberg // Phys. Scr. – 1984. – V. 30, № 1. – P. 55–58.
329. Observation of neutral atomic fragments for specific 1s core excitations of an adsorbed molecule / [S. P. Frigo, P. Feulner, B. Kassühlke et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1988. – V. 80, № 13. – P. 2813–2816.
330. Multielectron transitions in the K-shell electron energy loss spectrum of N₂ / R. Årneberg, H. Agren, J. Müller, R. Manne // Chem. Phys. Lett. – 1982. – V. 91, № 5. – P. 362–366.
331. Symmetry-resolved K-shell photoabsorption spectra of free N₂ molecules / [E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato et al.] // Phys. Rev. A. – 1992. – V. 45, № 5. – P. 2915–2921.
332. Autoionization as a tool for interpretation of X-ray absorption spectra: N₂/Ni(100) / [A. Sandell, O. Björneholm, A. Nilsson et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1993. – V. 70, № 13. – P. 2000–2003.
333. Nuclear dynamics during the N 1s autoionization of physisorbed N₂ / [C. Keller, M. Stichler, G. Comelli et al.] // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 60, № 23. – P. 16143–16150.
334. Time-of-flight techniques for the investigation of kinetic energy distributions of ions and neutrals desorbed by core excitations / [R. Weimar, R. Romberg, S. P. Frigo et al.] // Surf. Sci. – 2000. – V. 451, № 1. – P. 124–129.
335. Morin P. Atomic autoionization following very fast dissociation of core-excited HBr / P. Morin, I. Nenner // Phys. Rev. Lett. – 1986. – V. 56, № 18. – P. 1913–1916.
336. Core hole double-excitation and atomlike Auger decay in N₂ / [M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 76, № 13. – P. 2250–2253.
337. Gortel Z. W. Auger resonant Raman effect for dissociative core-excited states: General treatment and application to the HCl case / Z. W. Gortel, R. Teshima, D. Menzel // Phys. Rev. A. – 1999. – V. 60, № 3. – P. 2159–2175.
338. Auger-final-state selected ion desorption study of condensed NH₃ and ND₃ by using Auger electron-photoion coincidence spectroscopy / M. Nagasono, K. Mase, S. Tanaka, T. Urisu // Surf. Sci. – 1997. – V. 377, № 1. – P. 380–383.
339. Inner-shell and outer-shell excitation of HCl, HBr, and Br₂ by electron impact with high resolution / D. A. Shaw, D. Cvejanovic, G. C. King, F. H. Read // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1984. – V. 17, № 9. – P. 1173–1187.
340. Resonant photofragmentation of water at the oxygen K edge by high-resolution ion-yield spectroscopy / [M. N. Piancastelli, A. Hempelmann, F. Heiser et al.] // Phys. Rev. A. – 1999. – V. 59, № 1. – P. 300–306.
341. Highly efficient dissociation of condensed and adsorbed water via core-to-bond excitation / [D. Coulman, A. Puschmann, W. Wurth et al.] // Chem. Phys. Lett. – 1988. – V. 148, № 5. – P. 371–376.
342. Excitation, deexcitation, and fragmentation in the core region of condensed and adsorbed water / [D. Coulman, A. Puschmann, U. Hofer et al.] // J. Chem. Phys. – 1990. – V. 93, № 1. – P. 58–75.

343. Mase K. Mechanism of ion desorption induced by core-electron transitions of condensed molecules and adsorbates studied by electron ion coincidence spectroscopy / K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1999. – V. 101, № 1. – P. 13–19.
344. Ion desorption induced by core-electron transitions studied with electron-ion coincidence spectroscopy / K. Mase, S. Tanaka, S. Nagaoka, T. Urisu // *Surf. Sci.* – 2000. – V. 451, № 1. – P. 143–152.
345. High resolution studies of the fragmentation of condensed ammonia and methane by core excitations using electron and ion emission techniques / [R. Scheuerer, P. Feulner, P. Wiethoff et al.] // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1995. – V. 75, № 1. – P. 161–173.
346. Study of ion desorption induced by a resonant core-level excitation of condensed H₂O by using Auger electron photo-ion coincidence (AEPICO) spectroscopy combined with synchrotron radiation / [K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka et al.] // *Surf. Sci.* – 1997. – V. 390, № 1. – P. 97–101.
347. Search for a local effect in multiatom resonant core excitation in a surface species: Photoemission and photon-stimulated desorption from N₂ on Ni(111) / [P. Feulner, M. Ecker, P. Jakob et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71, № 12. – P. 125409–125416.
348. Electronically induced modification of thin layers on surfaces / [U. Bauer, S. Neppel, D. Menzel et al.] // *Low Temp. Phys.* – 2007. – V. 33, № 6. – P. 511–518.
349. Direct observation of electron dynamics in the attosecond domain / [A. Föhlisch, P. Feulner, F. Hennies et al.] // *Nature.* – 2005. – V. 436, № 7049. – P. 373–376.
350. Charge transfer dynamics in self-assembled monomolecular films / [S. Neppel, U. Bauer, D. Menzel et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – V. 447, № 4. – P. 227–231.

AFTERWORD

Following K.S. Song one can say that if cryocrystals did not actually exist, condensed matter physicists would have invented them [10]. Atomic and molecular cryocrystals are the model systems in physics and chemistry of solids, and enormous amount of information about their electronic excitations has been documented in several books and reviews [1–10]. The monograph "Cryocrystals modification by electronic excitations" represents a new experimental data and makes up for a deficiency in elucidation of the problem of cryocrystals modification by electronic excitations by experimental results, which have been obtained by author during last two decades [86–172] at several institutions: Institute of Low Temperature Physics & Engineering (Ukraine); Institute of Experimental Physics of Hamburg University (Germany); Department of Physics and Chemistry Department of Technical University of München (Germany); National Technical University "KhPI" (Ukraine).

The book is divided into 9 chapters. Chapter 1 is a short overview of properties of electronic excitations for those cryocrystal systems, which are discussed in the following chapters, and only those data are selected, which are necessary for forthcoming survey (p. 12). More detailed information about electronic properties of cryocrystals and inelastic processes stimulated by electronic excitations may be found in books and reviews [1–13] and in papers listed in personal web-page [173].

Chapter 2 considers the experimental methods of study of radiation-induced processes in cryocrystals. The uniqueness of cryocrystals initiates the creation of unique experimental equipment to adjust for the purposes of the study of those mutual complementary techniques as time-resolved photoluminescence under selective excitation by synchrotron radiation at SUPERLUMI-station (thanks to research team of Prof. G. Zimmerer) (p. 62), cathodolumines-

cence (p. 80), thermoluminescence (p. 90), mass-spectrometry of photostimulated desorption (p. 94), laser-induced fluorescence (p. 101).

Chapter 3 describes the peculiarities of electronic excitation relaxation in atomic cryocrystals. The experimental evidences of holes relaxation and self-trapping (p. 111), the inelastic photoelectron scattering in conduction band (p. 117), the electron trapping processes (p. 123) are considered. The general scheme of the molecular continuum-forming intrinsic neutral and charged trapped centres population in atomic cryocrystals is described (p. 138). The branched relaxation of electronic excitations in rare-gas solids with traps of different types is reviewed (p. 149).

Chapter 4 considers the excitonic and electronic mechanisms of defect formation induced by exciton self trapping into quasimolecular states in atomic cryocrystals. The following topics are described in this chapter: the structure and dynamics of molecular centres (p. 162); the process of defect formation induced by molecular self-trapping of excitons (p. 177); the mechanisms of Frenkel pair creation by exciton self-trapping (p. 184); the specific features of electronically induced defect formation in solid argon (p. 199).

Chapter 5 describes the structure and dynamics of local centres in cryocrystals: triatomic molecular complexes in solid xenon (p. 206); triplet luminescence kinetics of molecular centres (p. 211); effect of local centres on spectra of photon yield at the edge of exciton absorption (p. 216); excitonically induced processes of defect annihilation (p. 230) and aggregation (p. 233).

Chapter 6 considers the mechanisms of cryocrystal modification by Rydberg excitations: defect formation induced by exciton self-trapping into quasimolecular states (p. 242); effect of Rydberg excitation of impurity atoms on structure of cryomatrix (p. 245); defect creation in cryomatrix and motion of impurities induced by formation of Rydberg states of impurity atoms by resonant photoexcitation (p. 247).

Chapter 7 describes the contribution of the charge recombination processes to cryocrystal modification: formation and luminescence of intrinsic ionic centres (p. 256); thermoluminescence from CO-doped solid argon (p. 260); photon pumping of cryocrystals (p. 268); afterglow of solid neon (p. 274); kinetic analysis of dose curves (p. 277).

Chapter 8 considers the subthreshold mechanisms of cryocrystal surface modification by electronic excitations: desorption of metastable atoms induced by exciton self-trapping into quasimolecular states near the surface (p. 282); desorption of excimers induced by dissociative recombination of self-trapped holes at the surface (p. 292); numerical modelling of energy transport by mobile electronic excitations to the surface (p. 297).

Chapter 9 describes the modification of thin molecular cryofilms on metal monocrystal substrates by core excitations. This chapter appears thanks to lucky occasion to work together with Peter Feulner and Ralf Romberg at their unique setup for detecting charged and neutral molecular fragments as a result of photostimulated desorption, viz. desorption from CO (p. 313) and N₂ (p. 317) films induced by *K*-shell excitation; desorption of ions and neutrals from water and ammonia films induced by core-excitations (p. 324).

Certainly the content of this book does not cover the all investigations of radiation technologies of cryocrystal physico-chemical properties modification and their use in practice, which have been carried out all over the world. It was not the purpose of this book.

Author would very much like to thank Prof. G. Zimmerer, Dr. P. Feulner, Prof. D. Menzel, Prof. V. Bondybey for the possibility to work at unique experimental equipment, and gratefully acknowledge the help and support of all colleagues from ILTPE and NTU "KhPI" (Ukraine); University of Hamburg and Technical University of München (Germany) during long-time joint research projects.

The monograph "Cryocrystals modification by electronic excitations" is addressed to scientists and post-graduate students specialized in solid state physics, radiation physics and chemistry, and spectroscopy of cryocrystals.

Наукове видання

ОГУРЦОВ Олександр Миколайович

**МОДИФІКАЦІЯ КРІОКРИСТАЛІВ
ЕЛЕКТРОННИМИ ЗБУДЖЕННЯМИ**

Монографія

Російською мовою

Роботу до видання рекомендувала *М.Г. Зінченко*
В авторській редакції

План 2009, п. 64 / 89-09.

Підп. до друку 05.06.2009 р. Формат 60 × 84 1/16. Папір офісний. Riso-друк.
Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 20,1. Наклад 300 прим.
Зам. № 187. Ціна договірна

Видавничий центр НТУ «ХП».
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 116 від 10.07.2000 р.
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Друкарня НТУ «ХП». 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

В монографии обобщены экспериментальные работы автора, посвященные исследованию подпороговых радиационных неупругих процессов и механизмов модификации кристаллической структуры, стимулированных релаксацией электронных возбуждений в криоокристаллах.

Предназначено для научных сотрудников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области физики твердого тела, радиационной физики и химии, и спектроскопии криоокристаллов.

ISBN 978-966-593-741-8

